

**Herstellung und elektronische Eigenschaften
hydrogenerter amorpher Siliziumfilme,
abgeschieden unter extremen Depositionsbedingungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt

von
Stephan Will
aus Marburg

Marburg/Lahn 1997

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am:

27. 11. 1997

Erstgutachter:

Prof. Dr. W. Fuhs

Zweitgutachter:

Prof. Dr. G. Weiser

Tag der mündlichen Prüfung:

18. 12. 1997



Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Zusammenfassung

	Seite
1. Einleitung	1
2. Probenpräparation und Charakterisierung	4
2.1. Der PECVD-Prozeß: Grundlagen	4
2.1.1. Spannungsaufteilung im PECVD-Reaktor	7
2.2. Aufbau der verwendeten PECVD-Anlage	11
2.2.1. Abschätzung der auftretenden Ionenenergien	14
2.2.2. Variation der Prozeßparameter	16
2.3. Probencharakterisierung	18
2.4. Messmethoden	21
2.4.1. Photothermische Deflektionsspektroskopie	21
2.4.2. Photoleitungsspektroskopie	22
2.5. Photoinduzierte Degradation	25
3. Experimentelle Ergebnisse	27
3.1. Depositionsrate	27
3.2. Wasserstoffgehalt	31
3.3. Optische Bandlücke	36
3.4. Urbach-Energie	40
3.5. Defektdichte	43
3.6. $\eta\mu\tau$ -Produkt der Elektronen	46
3.7. Degradationsuntersuchungen	48
3.7.1. Defektdichte und $\eta\mu\tau$ -Produkt der Elektronen	48
3.7.2. Ambipolare Diffusionslänge	52

4. Diskussion	56
4.1. Mikroskopische Vorstellungen zu Filmwachstum und Defektbildung	57
4.1.1. Das Oberflächen-Diffusions-Modell	57
4.1.2. Gleichgewichtsmodelle	64
4.2. Kathodische Deposition von a-Si:H	70
4.2.1. Erhöhte Depositionsrate	70
4.2.2. Elektronische Eigenschaften	73
4.3. Stabilität der vorgestellten Filme	79
4.4. Schlußbemerkungen und Ausblick	85
 Anhang	 87
A: Depositionsparameter der verwendeten Proben aus kathodischer PECVD	87
B: Basis-Charakterisierung kathodischer PECVD Schichten	90
C: Elektrooptische Eigenschaften von a-Si:H aus kathodischer PECVD	92
D: Anodisch abgeschiedene PECVD Schichten	94
E: HWCVD Schichten	95
F: Ambipolare Diffusionslängen	96
G: Ergebnisse der FTIR-Messungen	97
H: Spezifikation der Prozeßgase	98
 Literaturverzeichnis	 99
 Danksagung	

Abbildungsverzeichnis

	Seite
2.1. Prozesse im Silan-Plasma während der Deposition	5
2.2. Potentialverlauf in einem asymmetrischen HF-PECVD System	8
2.3. Die verwendete PECVD-Anlage	11
2.4. Elektrodenkonfiguration anodisch/kathodisch	12
2.5. Zeitlich alternierende Spannungsaufteilung in einem HF-PECVD System	13
2.6. Schematischer Aufbau der PDS-Apparatur	21
2.7. Schematischer Aufbau der CPM-Apparatur	23
2.8. Typisches Absorptionsspektrum von a-Si:H	24
2.9. Xe-Blitzlampen-Aufbau zur schnellen Alterung von a-Si:H	25
3.1. Depositionsrate r gegen Substrattemperatur T_s	28
3.2. Depositionsrate r gegen reziproke Substrattemperatur $1000/T_s$	28
3.3. Auf die Gasdichte normierte Depositionsrate ρ gegen die Sheath-Spannung U_s	29
3.4. Depositionsrate r und Ionenenergie E_{ION} als Funktion des Druckes p_{Rez}	30
3.5. IR-Absorptionsspektren für kathodische a-Si:H Filme	31
3.6. Wasserstoffkonzentration C_H Peaklage und der SiH-Streckschwingung gegen Substrattemperatur T_s	33
3.7. Wasserstoffgehalt C_H gegen Sheath-Spannung U_s	34
3.8. Optische Bandlücke E_{03} gegen Depositionsrate r	36
3.9. Optische Bandlücke E_{03} gegen Substrattemperatur T_s	37
3.10. Optische Bandlücke E_{03} gegen Wasserstoffgehalt C_H	38
3.11. Urbach-Energie E_0 gegen Substrattemperatur T_s	40
3.12. Urbach-Energie E_0 gegen Sheath-Spannung U_s	41
3.13. Urbach-Energie E_0 gegen Depositionsrate r	42
3.14. Defektdichte N_D als Funktion der Substrattemperatur T_s	43
3.15. Defektdichte N_D gegen Sheath-Spannung U_s	44
3.16. Defektdichte N_D als Funktion der Depositionsrate r	44
3.17. $\eta\mu\tau$ -Produkt gegen die Depositionsrate r	46
3.18. $\eta\mu\tau$ -Produkt als Funktion der Defektdichte N_D	47
3.19. Defektdichte N_D gegen die Lage der Fermi-Energie E_C-E_F	49

	Seite
3.20. $\eta\mu\tau$ -Produkt gegen die Lage der Fermi-Energie E_C-E_F	51
3.21. Ambipolare Diffusionslänge L_{amb} gegen die Lage der Fermi-Energie E_C-E_F	53
3.22. Ambipolare Diffusionslänge L_{amb} als Funktion der Defektdichte N_D	53
4.1. Schematische Darstellung der Oberflächenreaktionen	59
4.2. Diffusionsgeschwindigkeit v_H des Wasserstoffs gegen die Substrattemperatur T_s	67
4.3. Defektdichte N_D als Funktion der Urbach-Energie E_0	76

Zusammenfassung

Schichten aus amorphem, hydrogeniertem Silizium (a-Si:H) in Bauelement-Qualität werden üblicherweise aus unverdünntem Silan (SiH_4) auf der Anode (der größeren Elektrode) eines PECVD-Reaktors abgeschieden. Charakteristisch für diese Art der Deposition ist eine geringe Depositionsrate (bis zu 3 \AA/s) und ein geringes Ionenbombardement der aufwachsenden Schichten. Ziel dieser Arbeit war die Abscheidung von a-Si:H unter alternativen Depositionsbedingungen und der Vergleich der so hergestellten Schichten mit Material aus herkömmlicher Plasma-Deposition (PECVD) sowie mit Schichten aus Hot-Wire-Abscheidung (HWCVD).

Dazu wurde die Elektrodenkonfiguration eines Plasma-Reaktors so verändert, daß der Substrathalter zur Kathode, d.h. der kleineren Elektrode, wurde. Eine Folge davon waren ungewöhnlich hohe Depositionsraten (bis zu 31 \AA/s). Diese können durch die erhöhte Dichte von schichtbildenden Radikalen vor der Kathode und deren erhöhte Inkorporationswahrscheinlichkeit aufgrund des erhöhten Ionenbombardements erklärt werden.

Die besten elektronischen Eigenschaften zeigten Proben, die bei Substrattemperaturen um 350°C hergestellt wurden, also etwa 100°C über den für anodische PECVD üblichen Temperaturen. Dabei wurden im nichtdegradierten Zustand A Defektdichten etwas unter 10^{16} cm^{-3} erreicht. Diese Werte liegen einen Faktor 2-3 über denen von Schichten aus anodischer PECVD und HWCVD. Überraschenderweise nimmt N_D mit wachsender Sheath-Spannung U_s und damit auch wachsender Depositionsrate r ab. Sowohl N_D als auch die niedrigsten Werte der Urbach-Energie E_0 zeigen eine U-förmige Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s .

Die experimentell gefundenen Abhängigkeiten werden im Rahmen von zwei Modellen für Wachstum und Defektbildung in a-Si:H diskutiert, einem kinetischen Modell für die Oberflächen-Diffusion von Schichtvorläufern (SiH_3 -Radikalen) und einem Gleichgewichtsmodell, in dem die Schichteigenschaften durch das Verhältnis von Depositionsrate und Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in einer dünnen Wachstumszone bestimmt werden. Es zeigt sich, daß beide Modelle erweitert werden müssen, um den Einfluß des Ionenbombardements bei der kathodischen Deposition zu berücksichtigen.

Im degradierten Zustand B, nach 15 h beschleunigter Alterung durch beidseitige Beleuchtung mit zwei Xe-Blitzlampen, ergeben sich bei kathodischer PECVD Defektdichten, $\eta\mu\tau$ -Produkte der Elektronen und ambipolare Diffusionslängen von vergleichbarer Größe wie bei anodischer PECVD und HWCVD. Die elektronischen Eigenschaften im degradierten Zustand B hängen demnach nicht von den unterschiedlichen Depositionsbedingungen ab. Dieses Ergebnis läßt sich auf den Selbstbegrenzungsmechanismus der lichtinduzierten Defekterzeugung zurückführen.

Die hier erzielten Ergebnisse zeigen, daß die kathodische PECVD prinzipiell geeignet ist, amorphes Silizium in guter Qualität abzuschcheiden. Die damit erreichbaren Depositionsraten liegen etwa eine Größenordnung über den üblicherweise bei anodischer PECVD erreichten Raten.

1. Einleitung

Als Material zur industriellen Fertigung von großflächigen Bauelementen, wie z.B. Solarzellen, Photorezeptoren, Photosensoren oder Feldeffekttransistoren besitzt amorphes hydrogeniertes Silizium (a-Si:H) einen hohen Stellenwert. Neben den elektronischen Vorteilen des a-Si:H, wie hoher Absorption und Photoleitfähigkeit, sowie guter Dotierbarkeit liegt das daran, daß a-Si:H inzwischen problemlos mit Eigenschaften und in einer Qualität¹ produziert werden kann, die für die meisten Anforderungen völlig ausreicht. Zum anderen kann dieses Material in kostengünstigen Depositionsverfahren großflächig hergestellt werden. Die am häufigsten angewandte Technik beruht auf der plasmaunterstützten Zersetzung von Silan (SiH₄) in einem Diodenreaktor unter Feinvakuum, dem PECVD-Prozeß (*plasma enhanced chemical vapor deposition*). Bei diesem Verfahren können bei Substrattemperaturen von typisch 250°C und Depositionsraten unter 3 Å/s a-Si:H-Filme in Bauelement-Qualität abgeschieden werden [Habashi et al. 90; Fuhs 93].

Nachteilig wirkt sich jedoch die Metastabilität des Materials aus. Unter Lichteinstrahlung [Staebler & Wronski 77], bei Ladungsträgerinjektion [Pfleiderer et al. 84; den Boer et al. 84] oder Ladungsakkumulation [Jackson & Moyer 87] zeigt a-Si:H eine Zunahme der Defektdichte um etwa eine Größenordnung bei gleichzeitiger Abnahme der Leitfähigkeit und Verschiebung des Fermi-Niveaus in die Mitte der Bandlücke. Bei Solarzellen kann das zu einer Verringerung des Wirkungsgrades um bis zu 40% führen [Carlson 84; Krühler 93]. In den letzten Jahren wurde von vielen Arbeitsgruppen versucht, stabileres a-Si:H herzustellen, zum Teil durch den Einsatz neuartiger Depositionsverfahren, wie thermischer Zersetzung der Prozeßgase an einem heißen Draht, HWCVD [Mahan et al. 91; Papadopoulos et al. 93], Plasmaanregung durch Mikrowelleneinstrahlung in Resonanz mit der Elektron-Zyklotron Frequenz (ECR-CVD) [Hudgens & Johncock 85] oder durch sogenannte Remote-Plasmaprozesse, bei denen die Zersetzung der

¹ Optische Bandlücke E_{Gap} : 1,7 eV - 1,8 eV, Defektdichte $N_D < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, Photoleitfähigkeit (unter AM1) σ_{ph} : $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ - $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Dunkelleitfähigkeit σ_d : $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ - $10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Elektronen-Driftbeweglichkeit $\mu_e \geq 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Luft & Tsuo 93].

Prozeßgase vor den Substraten durch angeregte Gasatome oder -moleküle erfolgt, die plasmaunterstützt in einer von der Depositionskammer räumlich getrennten Anregungskammer erzeugt werden. Ein bereits bekanntes Verfahren, von dessen Einsatz bei der Deposition von a-Si:H man sich ebenfalls stabilere Filme versprach, ist das RMS-Verfahren (*reactive magnetron sputtering*) bei dem die Siliziumatome durch Ionenbombardement aus einem kristallinen Silizium-Target herausgeschlagen werden und dann in einem Plasma (Wasserstoff/Argon) mit dem dort dissoziiert und ionisiert vorliegenden Wasserstoff reagieren können [Abelson 93; Nuruddin et al. 94].

Bei anderen Versuchen stabileres a-Si:H herzustellen wurden bereits bestehende PECVD-Systeme verändert. Die Ansätze reichen dabei von der Verwendung sehr hoher Frequenzen (VHF [Curtins et al. 87, Heintze et al. 93]) über ein heizbares Gitter zwischen den Elektroden im Reaktor [Ganguly et al. 94], geheizten Gegenelektroden [Banerjee et al. 93] bis hin zur Deposition bei niedriger Substrattemperatur unter piezoelektrischer Vibration [Sumiya et al. 95].

Ein weiteres Problem bei Verwendung des herkömmlichen PECVD-Verfahrens ist die geringe Depositionsrate, die sich im Bereich weniger Ångström pro Sekunde bewegt. Der Depositionsvorgang für die etwa 0,5 µm dicke intrinsische Schicht einer pin-Solarzelle aus a-Si:H kann deshalb bis zu eine Stunde in Anspruch nehmen. Um die Depositionsrate im PECVD-Prozeß zu erhöhen, wurden bislang bereits zahlreiche Methoden untersucht. Neben der einfachen Erhöhung der Leistungsdichte im Plasma [Hamasaki et al. 84] oder der Verwendung alternativer Prozeßgase (z.B. Si₂H₆ [Fukuda et al. 84] oder SiH₂Cl₂ [Ikeda et al. 96]) wurden alternative Elektrodenkonfigurationen wie z.B. eine konzentrisch um den Substrathalter aufgebaute geerdete Gegenelektrode in einem röhrenförmigen Reaktor [Conde et al. 92], hohe Substrattemperaturen (zwischen 450°C und 550°C [Vaněček et al. 91; Ganguly & Matsuda 92; Guha et al. 95]) oder PECVD mit geheizter Gegenelektrode [Chattopadhyay & Banerjee 94] vorgeschlagen.

Diese Verfahren sind zum Teil mit aufwendigen Umbauten des Depositionssystems verbunden. Als relativ einfach zu realisierende Methode zur Erhöhung der Depositionsrate bietet sich die Veränderung der Elektrodenanordnung eines PECVD-Reaktors von anodischer zu kathodischer Konfiguration an [Doughty & Gallagher 90b]. Die Substratposition muß dazu von der größeren auf die kleinere Elektrode verlegt werden. Mit der dadurch erzielten Erhöhung der Rate sind aber auch Änderungen der elektronischen Eigenschaften der so hergestellten amorphen

Filme verbunden. Im Fall von amorphem hydrogeniertem Germanium (a-Ge:H) zeigten kathodisch deponierte Filme bessere optoelektronische Eigenschaften als auf der Anode abgeschiedenes Material [Karg et al. 91; Wickboldt et al. 91].

Ausführliche Untersuchungen zum Einfluß der Depositionsparameter auf die elektronischen Eigenschaften von a-Si:H, das in einem symmetrischen PECVD-System deponiert wurde, sind von Roca i Cabarrocas und Mitarbeitern [Roca i Cabarrocas et al. 90; 91; 92; Roca i Cabarrocas 93] durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang ihnen auch die Abscheidung von a-Si:H in Bauelement-Qualität mit Depositionsraten bis zu 18 Å/s [Roca i Cabarrocas 93].

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Einflüsse der Depositionsparameter auf die elektronischen Eigenschaften von kathodisch deponiertem a-Si:H untersucht. Eine wichtige Fragestellung hierbei war es, wie weit die Depositionsrate erhöht werden kann, ohne starke Qualitätseinbußen bei den kathodischen Schichten hervorzurufen. Hierzu erfolgte eine systematische Variation der Prozeßparameter - primär von Substrattemperatur und angelegter HF-Spannung - mit dem Ziel den Depositionsprozess kontrolliert zu verändern. Die elektronischen Eigenschaften der kathodisch abgeschiedenen Schichten wurden dann mit denen von Proben aus konventioneller anodischer Herstellung und aus dem HWCVD-Prozeß verglichen. Besonderes Interesse galt dabei auch der Frage, ob und wie die Metastabilität des Materials von der Herstellungsmethode abhängt.

2. Probenpräparation und Charakterisierung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Schichten wurden mit zwei unterschiedlichen Verfahren deponiert. Das ist zum einen das Hochfrequenz-Glimmentladungsverfahren (PECVD), mit dem in Marburg abgeschieden wurde und der Hot-Wire Prozeß (HWCVD), mit dem Schichten an den Universitäten in Kaiserslautern und Stuttgart sowie am National Renewable Energy Laboratory (NREL) in Colorado hergestellt wurden. Da das Verständnis des Depositionsvorganges wichtig für die Einordnung vieler in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse ist, wird im folgenden Kapitel 2.1. der PECVD-Prozeß besprochen. Einen guten Überblick über den HWCVD-Prozeß findet man in [Heintze et al. 96]. In Kapitel 2.2. wird dann der in Marburg benutzte Depositionsaufbau detailliert beschrieben. Eine Abschätzung des während der Deposition auftretenden Ionenbombardements erfolgt in Kapitel 2.2.1., in Kapitel 2.2.2. werden die Änderungen der Prozeßparameter dargestellt. Anschließend werden die zur Charakterisierung der Schichten verwendeten Messmethoden skizziert.

2.1. Der PECVD-Prozeß: Grundlagen

Der PECVD-Prozeß wird auch als Glimmentladungs-Verfahren oder glow-discharge (gd) Deposition bezeichnet, weil der Plasma-Bereich sichtbar leuchtet. Die Erzeugung des Plasmas erfolgt durch inelastische Stoßprozesse der Gasmoleküle mit Elektronen, die in einem in der Reaktionskammer erzeugten elektrischen Feld hinreichend hohe kinetische Energie gewinnen.

Das zur Beschleunigung der Elektronen nötige Feld kann durch eine Gleichspannung (DC), eine hochfrequente Wechselspannung (HF), oder durch Mikrowellen (MW) erzeugt werden. Häufig wird die Frequenz 13,56 MHz (HF) verwendet, weil sie weltweit als Industrie-

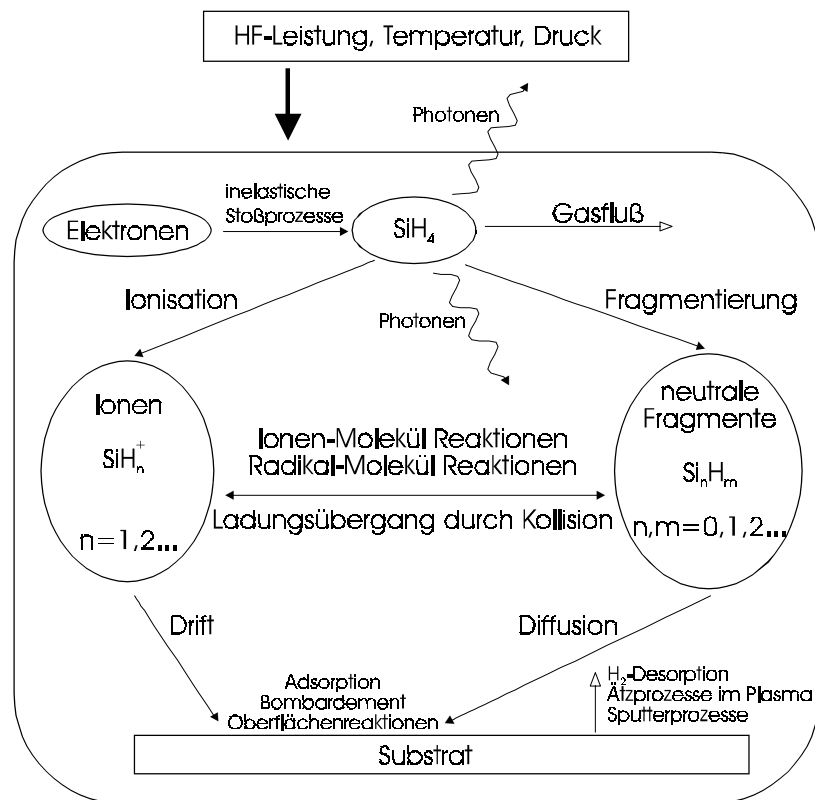


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der während der Deposition im Silan-Plasma ablaufenden Prozesse, nach [Perrin 91].

frequenz freigegeben ist. Prinzipiell kann jedoch bei jeder Frequenzen deponiert werden. Das bisher experimentell untersuchte Spektrum reicht von 25 Hz bis 150 MHz, bei Mikrowellenfrequenzen sogar bis 2,45 GHz [Luft & Tsuo 93].

Beim PECVD-Verfahren wird das Prozeßgas zwischen zwei Elektroden in einem Niederdruckplasma ($p < 1 \text{ mbar}$) zerlegt. Für die Herstellung von amorphem Silizium wird als Prozeßgas häufig unverdünntes Silan (SiH_4) verwendet. Das SiH_4 wird in der Reaktionskammer in reaktive neutrale Fragmente (z.B. SiH , SiH_2 , SiH_3 , Si_2H_6 , H , H_2) und positiv geladene Ionen, wie z.B. H^+ , SiH^+ , SiH_2^+ und SiH_3^+ zerlegt [Kushner 88; Gallagher et al. 90]. Die neutralen Gasfragmente diffundieren mit thermischer Geschwindigkeit zu den das Plasma umgebenden Flächen - also auch zu den Substraten - während die positiven Ionen in den Raumladungsgebieten vor den Elektroden (*sheaths*) beschleunigt werden. Dadurch kommt es zu einem Bombardement der Elektroden und Substrate mit positiven Ionen. Alle Fragmente schlagen sich nach Maßgabe ihres Haftkoeffizienten auf den Flächen, auf die sie auftreffen, nieder und bilden dort mit der Inkorporationswahrscheinlichkeit s unter teilweiser Abgabe von

Wasserstoff die a-Si:H Schicht. Die Vorgänge im Plasma sind in Abbildung 2.1. schematisch dargestellt.

Durch die Kollision von Silan-Molekülen mit Elektronen ergeben sich in unverdünntem SiH₄ bei einem Druck zwischen 0,13 und 0,4 mbar zwei primäre Reaktionspfade [Doyle et al. 90]:



Das SiH₂ spielt für das Schichtwachstum unter typischen Depositionsbedingungen nur eine untergeordnete Rolle [Abelson 93; Böhm et al. 93], da es eine hohe Reaktionswahrscheinlichkeit für Sekundärreaktionen mit SiH₄ hat, bei der entweder Silanmoleküle, weitere SiH₃-Radikale oder höhere Silane (wie Si₂H₆ oder Si₃H₈) gebildet werden².

Der Ionisationsgrad eines typischen Silan-Plasmas ist sehr gering. Untersuchungen, die von Gallagher und Mitarbeitern [Gallagher et al. 90] zur Dissoziation von Silan im PECVD-Prozeß gemacht wurden, ergaben Ionisationsgrade im Bereich weniger Prozent. Bei Abscheidung von a-Si:H aus einem Silan-Plasma sind demnach die für das Schichtwachstum entscheidenden Fragmente neutrale Radikale. Optische Untersuchungen von SiH₄-Plasmen, die von Gallagher durchgeführt wurden, brachten in Verbindung mit vorhandenen Gasphasen-Reaktionskoeffizienten das Ergebnis, daß weniger als 1% des Schichtwachstums von a-Si:H aus anodischer PECVD bei einem typischen Druck von 0,13 mbar von anderen Radikalen als SiH₃ verursacht wird [Gallagher 88]. Weitergehende Untersuchungen von Doughty und Gallagher, die das Wachstum auf dünnen Glasfasern zwischen den Elektroden eines HF-PECVD-Reaktors mit der optischen Emission von SiH₃ in diesem Bereich verglichen, unterstützten diese Annahme [Doughty & Gallagher 90a]. Von Itabashi und Mitarbeitern wurde die räumliche Verteilung von SiH₃ mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie in einem HF-PECVD-Reaktor unter Depositionsbedingungen untersucht, die üblicherweise a-Si:H Filme in Bauelement-Qualität

²SiH₂ + H₂ → SiH₄, Reaktionsrate $k = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; SiH₂ + H → SiH₃, $k = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; SiH₂ + SiH₄ → Si₂H₆*, $k = 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Kushner 88]; SiH₂ + SiH₄ → Si₂H₆, $k = 8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Schmitt 83]

liefern. Modellrechnungen zur Depositionsrate basierend auf der gefundenen SiH_3 -Teilchendichte ergaben eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Depositionsrate [Itabashi et al. 90].

Vepřek und Mitarbeiter hingegen vertreten den Standpunkt, daß das tatsächlich primär am häufigsten gebildete Radikal (SiH_2) auch das ist, welches hauptsächlich das Schichtwachstum bestimmt. Sie stützen sich dabei auf massenspektroskopische Messungen der Gaszusammensetzung [Vepřek & Heintze 90]. Spätere Untersuchungen von Vepřek und Vepřek-Heijman [Vepřek & Vepřek-Heijman 91] zum Einbau von SiH_2 in Silan ergaben, daß durch dieses Radikal große Mengen Si_2H_6 und Si_3H_8 erzeugt werden. Die Autoren nehmen an, daß der ratenbestimmende Schritt der Deposition eine mit einer Wasserstoffabstraktion verbundene ionenunterstützte Fragmentierung dieser Moleküle an der a-Si:H Oberfläche ist. Folgeprodukt wären oberflächennahe SiH_2 -Radikale, die daraufhin den Wachstumsprozeß dominieren. In der Literatur hat diese Vorstellung jedoch wenig Anklang gefunden. So wurde bei diesen Überlegungen nach Meinung anderer Autoren die Dissoziation von Si_2H_6 in der Gasphase nicht bedacht, welche wieder große Mengen an SiH_3 liefert [Abelson 93]. Auch wurde von Vepřek und Vepřek-Heijman in ihrer Argumentation gegen SiH_3 als hauptsächlich für das Wachstum verantwortlichem Radikal eine sehr geringe Inkorporationswahrscheinlichkeit angenommen. Inzwischen wird allgemein davon ausgegangen, daß das für das Schichtwachstum entscheidende Radikal SiH_3 ist [Gallagher 88; Street 91; Abelson 93; Ganguly & Matsuda 93].

2.1.1. Spannungsaufteilung im PECVD-Reaktor

In einer HF-Glimmentladung stellt sich aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit von Elektronen und Ionen innerhalb der Depositionskammer eine charakteristische Potentialverteilung (Abbildung 2.2.) ein [Hirose 84]. Das positivste Potential im ganzen System ist das Plasma-Potential U_p . Sein Wert beträgt normalerweise wenige Volt. Weil die Elektronen aufgrund ihrer geringeren Masse eine sehr viel höhere Beweglichkeit besitzen als die Ionen, treffen während jeder Halbwelle des Feldes Elektronen auf einer der beiden Elektroden auf, so daß beide Elektroden im zeitlichen Mittel relativ zum Plasma negativ geladen sind. In der Raumladungsschicht vor der angesteuerten Elektrode tritt ein Potentialsprung auf, der als

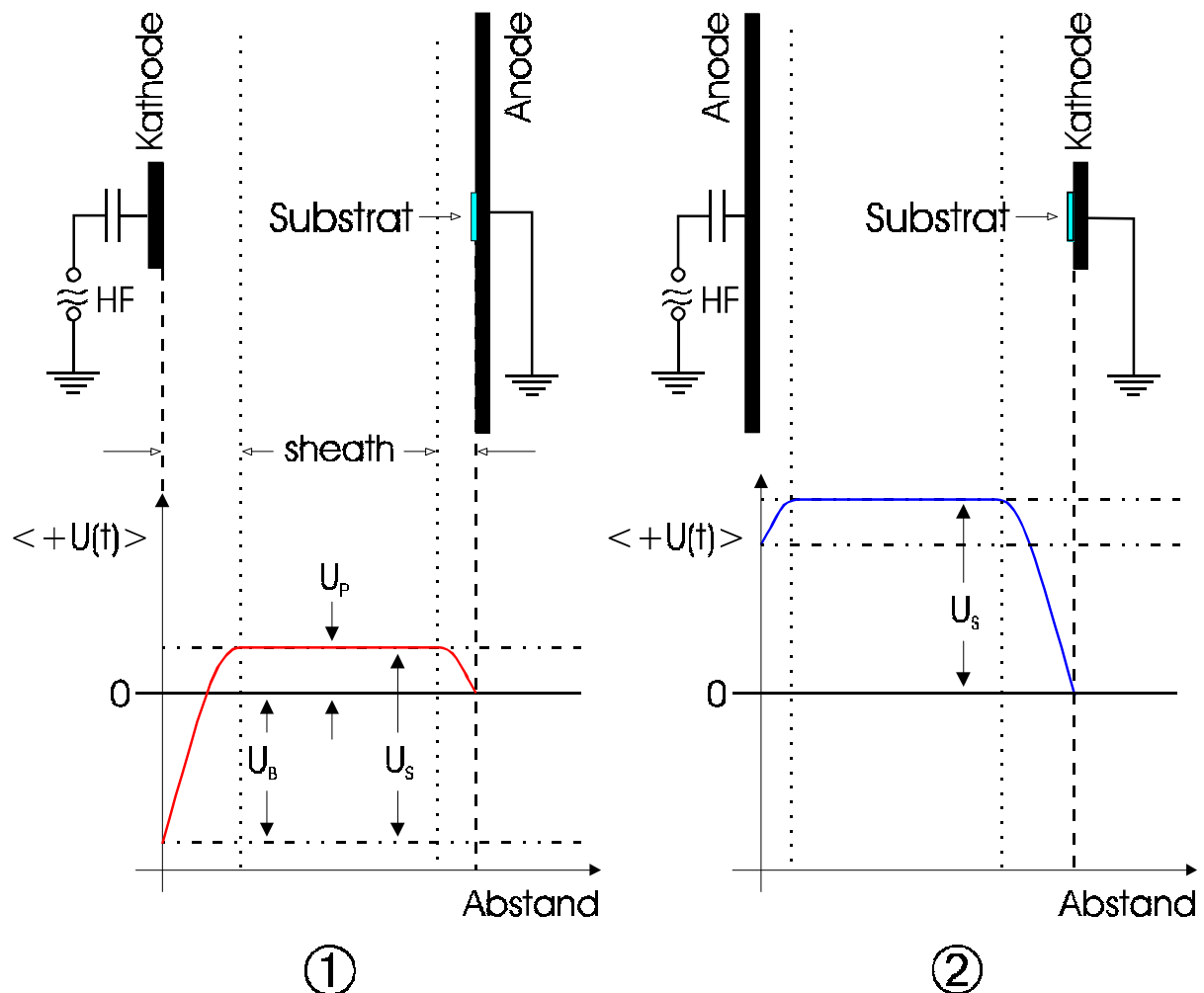


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in einem kapazitiv gekoppelten HF-PECVD-System mit stark asymmetrischer Elektrodenanordnung. ① Elektrodenkonfiguration für anodische PECVD (oben) mit dazugehörigem zeitlich gemitteltem Potentialverlauf (unten), nach [Bubenzer et al. 83]. ② Analoge Darstellungen für kathodische PECVD mit geerdeter Kathode.

Sheath-Spannung U_s bezeichnet wird. Die durch die negative Aufladung der Elektrode relativ zum Plasma bedingte Potentialdifferenz zwischen Plasma und Elektrode bezeichnet man als Selfbias U_B .

Ein typisches PECVD-System besitzt eine asymmetrische Elektrodengeometrie mit einem Elektrodenabstand von wenigen Zentimetern. Da die substrattragende Elektrode geerdet ist, bildet sie zusammen mit den anderen auf Erdpotential liegenden Teilen der Reaktionskammer eine großflächige Gegenelektrode zur angesteuerten Elektrode. Die letztere wird als kleinere Elektrode im zeitlichen Mittel stärker negativ aufgeladen als die erste. Die kleinere Elektrode wirkt deshalb als Kathode, die größere als Anode. Die letztendlich zwischen Plasma und

Elektroden auftretenden Potentialdifferenzen hängen von dem Verhältnis der Elektrodenflächen A_K und A_G ab [Maniv 88]. Das Plasma hat aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration einen sehr geringen Widerstand. Die Raumladungszonen vor den beiden Elektroden können deshalb als Kondensatoren betrachtet werden, auf die sich die an das System angelegte HF-Spannung U_0 aufteilt. Es gilt nach [Kasper et al. 92]:

$$\frac{U_{Ko}}{U_{Go}} = \left(\frac{A_G}{A_K} \right)^n \quad (2.3)$$

mit $U_0 = U_{Go} + U_{Ko}$

Hierbei bezeichnet U_{Ko} die Amplitude der an der kleineren Elektrode abfallenden HF- Spannung, U_{Go} den Spannungsabfall an der größeren. A_G und A_K bezeichnen dementsprechend die Fläche der größeren und der kleineren Elektrode. Es ist nur das Flächenverhältnis der Elektroden von Bedeutung. Es spielt keine Rolle, welche der Elektroden angesteuert wird [Wild & Koidl 88]. Näherungsweise kann für die Gleichspannungen U_S und U_P in Abbildung 2.2.① angenommen werden [Angus et al. 86; Kasper et al. 92]:

$$U_S = -U_{Ko} , U_P = U_{Go} \quad (2.4)$$

Unter der Annahme gleicher Ionenstromdichten wurde von Koenig und Maissel für den Exponenten n in Gleichung (2.3) $n = 4$ berechnet [Koenig & Maissel 70], während Manivs Überlegungen zu $n = 2$ führten [Maniv 88]. Experimentelle Untersuchungen lieferten für n nur Werte zwischen 1 und 2 [Coburn & Kay 72; Horwitz 83; Perrin et al. 88]. Ausführliche experimentelle Untersuchungen wurden von Kasper, Böhm und Hirschauer [Kasper et al. 92] an einem System mit unterschiedlich großen Elektroden durchgeführt. Sie finden eine gute Übereinstimmung mit dem von Maniv hergeleiteten quadratischen Zusammenhang zwischen Spannungsabfall und reziprokem Flächenverhältnis. Darum können schon relativ geringe Flächenunterschiede die Spannungsaufteilung stark zugunsten der kleineren Elektrode, der Kathode, beeinflussen. Positive Ionen treffen deshalb auf der Kathode mit einer deutlich höheren Energie auf als auf der größeren Elektrode, der Anode [z.B. Angus et al. 86].

Befinden sich die Substrate auf der Anode, so spricht man deshalb von einer sanften Abscheidung. Die Deposition auf der Kathode wird dagegen wegen des höherenergetischen Ionenbombardements als harte Abscheidung bezeichnet [z.B. Koidl et al. 89]. Um in einem Diodenreaktor die Änderung der Eigenschaften von a-Si:H unter harter und weicher Abscheidung untersuchen zu können, ist ein Umbau des Systems nötig. Dabei können zwei Wege beschritten werden. Technisch am einfachsten ist es, die Substrate in einem anodischen System auf der Kathode zu montieren. Dadurch erfolgt keine Änderung der in Abbildung 2.2.① dargestellten Spannungsaufteilung. Allerdings wird U_s zu der für die Deposition wichtigsten Spannung, da die auf die Substrate auftreffenden Ionen hier beschleunigt werden.

Aus praktischen Überlegungen kann es jedoch wünschenswert sein, die Position der Substrate beizubehalten, um bereits vorhandene elektrische Verschaltungen weiterverwenden zu können, wie es in der hier vorliegenden Arbeit der Fall war. In diesem Fall muß die bis dahin kleine, angesteuerte Elektrode so umgestaltet werden, daß ihre Fläche größer wird, als die der substrattragenden Elektrode. Läßt man den Substrathalter auf Erdpotential, so ändert sich die Spannungsaufteilung im Reaktor wie in Abbildung 2.2.② dargestellt. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode ist jedoch gleich groß, wie in Abbildung 2.2.①. Bei beiden Anordnungen erfolgt deshalb ein gleichartiges Ionenbombardement der Kathode [Wild & Koidl 89]. Die Gleichungen (2.3) und (2.4) gelten weiterhin.

Allgemein ist die Depositionsrate bei kathodischer Deposition beträchtlich höher als bei der anodischen, was teilweise auf das erhöhte Ionenbombardement der Filmoberfläche [Vepřek et al. 89], teilweise aber auch auf die erhöhte Dichte neutraler Radikale vor der Kathode zurückgeführt wird [Gallagher et al. 90].

2.2. Aufbau der verwendeten PECVD-Anlage

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Einkammer-PECVD-Anlage verwendet, die ursprünglich so konzipiert wurde, daß vor der Deposition von a-Si:H ein Ultrahochvakuum erreicht werden kann (vgl. Abbildung 2.3.). Bei früheren Versuchen hat sich jedoch gezeigt, daß ein gutes Hochvakuum für die Herstellung von a-Si:H in Bauelement-Qualität ausreicht [Nickel 91]. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Anlage deshalb nur im HV-Modus betrieben. Da die Anlage keine Beschickungsschleuse besaß, und so bei jedem Substratwechsel das Kammerinnere mit der umgebenden Atmosphäre in Berührung kam, wurde die Reaktorwand extern auf etwa 70°C geheizt, um die Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre während der Beschickungsphasen zu vermindern. Nach der Beschickung wurden Reaktor und Kessel bei Temperaturen deutlich oberhalb der Depositionstemperatur (ca. 500°C) ausgeheizt. Der

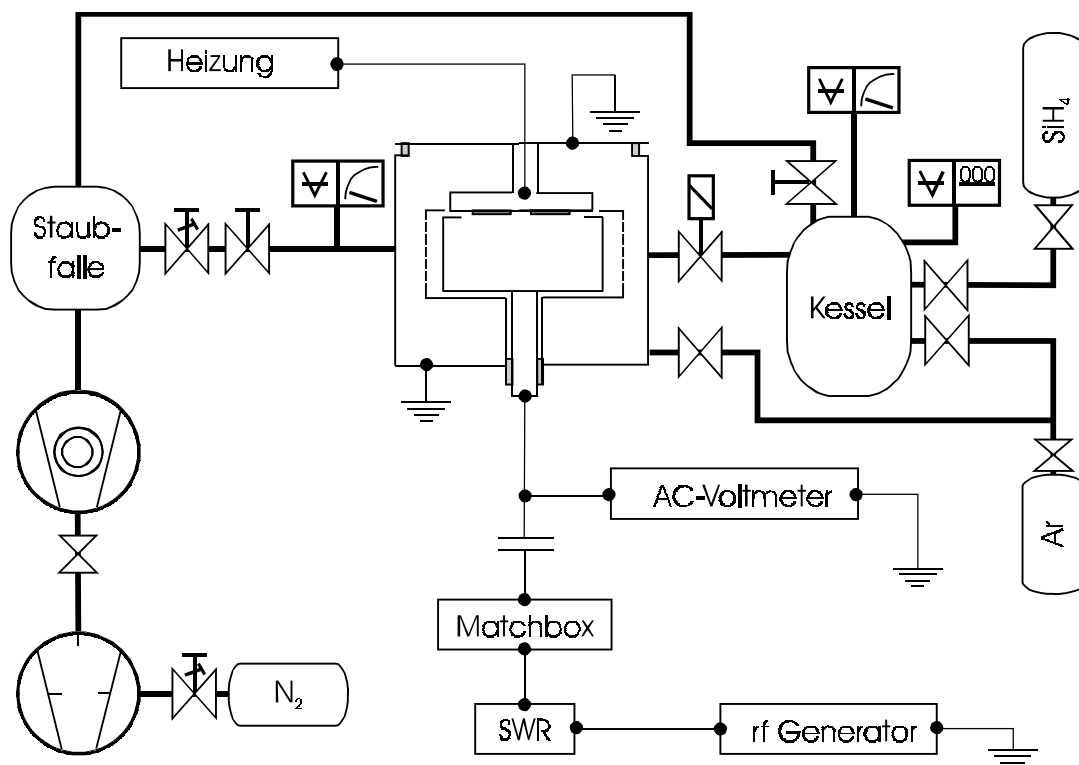


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit zur Deposition von kathodischem a-Si:H verwendeten PECVD-Anlage. SWR: Stehwellen-Meßgerät zur Kontrolle der HF-Anpassung und Einkopplung.

Restgasdruck im Reaktor betrug bei Raumtemperatur weniger als 10^{-7} mbar. Bei einer Substrattemperatur von 350°C lag der Restgasdruck unter 10^{-6} mbar, die Desorptionsrate bei dieser Temperatur betrug $6 \cdot 10^6$ sccm (*standard cubic centimeter*), was während der Deposition zu einer maximalen Verunreinigung von 0,5 ppm führen konnte.

Die für die Deposition nötige Menge des Prozeßgases Silan (SiH_4) wird durch ein über die Reaktionskammer evakuierbares Rohrsystem in einen mit Ventilen verschließbaren Kessel eingelassen, so daß während der Deposition die Silanflasche geschlossen bleibt. Dadurch wird vermieden, daß im Falle eines Unfalls oder einer Fehlbedienung der Anlage größere Mengen des Silans austreten können.

Die Reaktionskammer selbst wird über eine Turbomolekularpumpe (Leybold-Heraeus Turbovac 150) evakuiert, die Saugleistung der Pumpe (maximal 145 l/min) wird über ein Drosselventil (Schmetterlingsventil) geregelt. Der Prozeßgasdruck in der Reaktionskammer wird während der Deposition durch das zwischen Kessel und Rezipienten liegende Magnetventil konstant gehalten.

Zur Deposition von a-Si:H für Bauelemente im PECVD-Verfahren werden die Substrate normalerweise auf die Elektrode mit dem schwächeren Ionenbombardement (Anode) montiert,

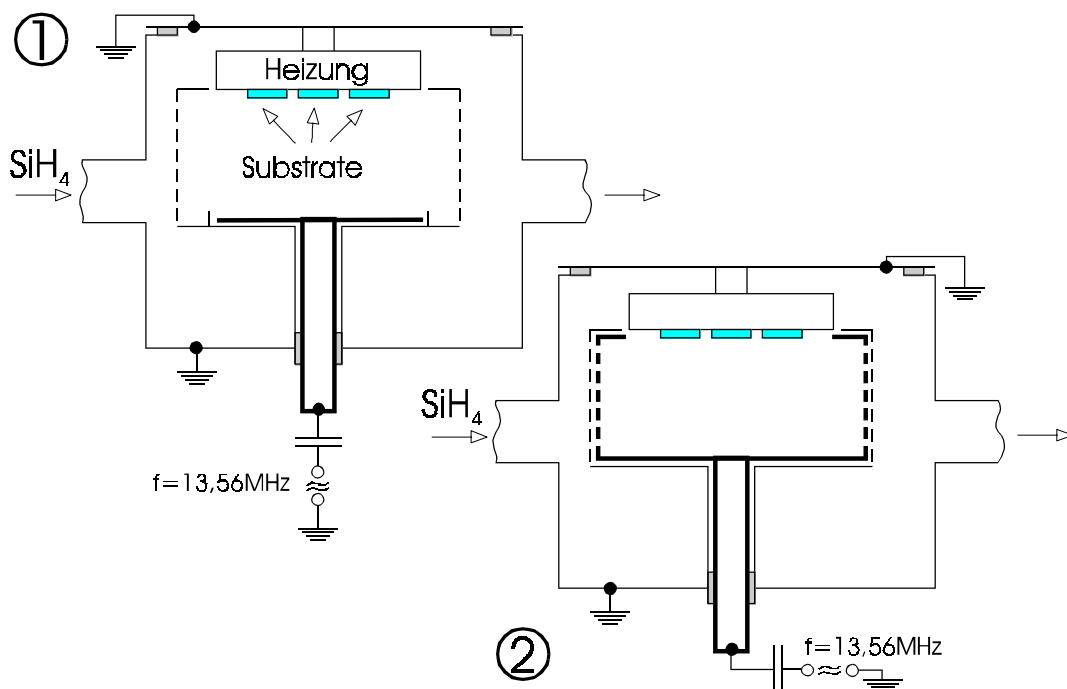


Abbildung 2.4.: Verwendete Elektrodenkonfiguration zur Abscheidung von a-Si:H-Filmen. ① Elektrodenanordnung zur Abscheidung anodischer, ② zur Abscheidung kathodischer Filme. Die angesteuerte Elektrode ist in beiden Fällen fett gezeichnet, so daß der Unterschied in den Elektrodenflächen deutlich wird.

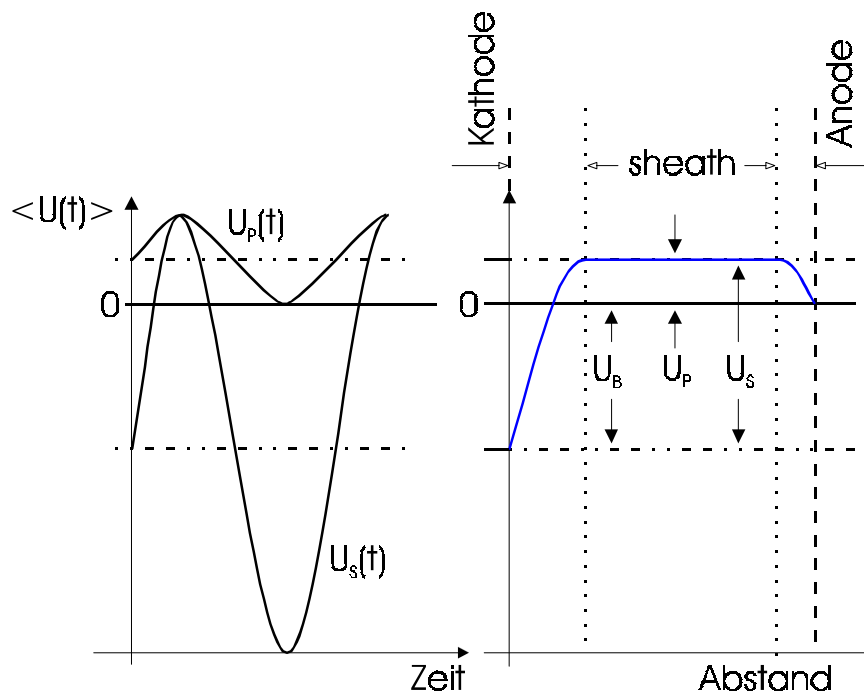


Abbildung 2.5.: Links: Die zeitlich alternierenden Spannungen in einem HF-PECVD-Reaktor bei stark asymmetrischer Elektrodenaufteilung nach [Coburn & Kay 72]. Rechts: Die dazugehörige zeitlich gemittelten Spannungen nach [Bubenzer et al. 83]. U_p (Plasma-Potential) bezeichnet die Spannungsdifferenz zwischen Plasma und Erde (=Anode), U_B (Bias-Potential) die zwischen Anode und Kathode, während U_s (Sheath-Potential) die Spannungsdifferenz zwischen Plasma und Kathode bezeichnet.

um die Defektdichte im a-Si:H möglichst gering zu halten [z.B. Tsai et al. 86; Gallagher et al 90; Street 91]. Die optimale Substrattemperatur für anodische Abscheidungen von a-Si:H liegt zwischen 200°C und 300°C [Luft & Tsuo 93]. Der hierzu nötige Aufbau wurde so realisiert, daß der kühl- und heizbare, geerdete Substrathalter in Verbindung mit dem das Plasma einschließenden, durchlöcherten Stahlzylinder die größere Elektrode (Anode) bildet (Abbildung 2.4. ①). Das Flächenverhältnis von geerdeter und angesteuerter Elektrode beträgt in diesem Fall 4:1.

Zur Herstellung von kathodisch abgeschiedenen a-Si:H wird die kleine, von der HF-Spannung ($f = 13,56$ MHz) angesteuerte Elektrode durch eine abgeschirmte, tassenförmige Elektrode ersetzt (siehe Abbildung 2.4. ②; das Flächenverhältnis beträgt jetzt 1:5). Der Substrathalter wird so zur kleineren Elektrode und erfährt deshalb ein stärkeres Ionenbombardement. Die so hergestellten a-Si:H Schichten werden im weiteren als kathodische Filme bezeichnet.

Aufgrund des Flächenverhältnisses wird nach (2.3) folgende Abschätzung für den am Substrathalter auftretenden Spannungsabfall gemacht :

$$U_{Ko} = \frac{U_0}{1 + (A_K/A_G)^n} \quad (2.5)$$

Der Exponent wird in Anlehnung an die experimentellen Untersuchungen von Kasper und Mitarbeitern [Kasper et al. 92] mit $n = 2$ angenommen, bei den vorliegenden PECVD-System ergibt sich so für die Sheath-Spannung $U_s = U_{Ko} \approx 0,96 \cdot U_0$. Die Amplitude U_0 der HF-Spannung wird mit Hilfe eines AC-Voltmeters gemessen (vgl. Abbildung 2.3.).

2.2.1. Abschätzung der auftretenden Ionenenergien

Die auf die Oberfläche der wachsenden Schicht auftreffenden positiven Ionen haben bei der kathodischen Deposition deutlich höhere Energien als bei der anodischen Abscheidung. Geräte zur Messung dieser Energien standen bei den vorliegenden Untersuchungen leider nicht zur Verfügung. Im folgenden soll eine Abschätzung der auftretenden Ionenenergien aus den am Reaktor auftretenden Spannungen vorgenommen werden.

Grundsätzliche Überlegungen zur Spannungsaufteilung in einem HF-PECVD-System, wie sie bereits 1972 von Coburn und Kay angestellt wurden [Coburn & Kay 72], ergeben, daß Potentialdifferenzen im Reaktor einen zeitlichen Verlauf der Form

$$U = U_0 + U_1 \sin \omega t \quad (2.6)$$

haben. Für zwei Spannungen, U_p und U_s , ist dieser Verlauf in Abbildung 2.5. (links) grafisch dargestellt. Infolge dieser Spannungen nehmen Ionen und Elektronen Energie auf. Diese kann nach dem Passieren der Raumladungsgebiete vor den Elektroden (Sheaths) maximal $e \cdot (U_0 + U_1)$ und minimal $e \cdot (U_0 - U_1)$ betragen, vorausgesetzt die Ionen erleiden beim Durchlaufen des Raumladungsgebietes keine Stöße und die Laufzeit ist klein gegen die Periodendauer. Weitergehende theoretische Überlegungen, die von Benoit-Cattin und Bernard [Benoit-Cattin & Bernard 68] zur möglichen Beeinflussung der Bandbreite ΔE der Ionenenergien durch das wechselnde HF-Feld angestellt wurden, führen, abhängig von HF-Frequenz ω , Ionenmasse m_{ION} und Dicke der Sheath d zu:

$$\Delta E = \frac{8}{3\omega d} \cdot \left(\frac{2e^3 U_S^3}{m_{ION}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Diese Relation wurde von [Coburn & Kay 72] in einer dünnen Sheath ($U_S \approx U_B = 100$ V, $d = 1$ mm) experimentell bestätigt.

Mit $\bar{E}_{ION} \approx eU_S \pm \Delta E$ könnte so eine Abschätzung der auftretenden Ionenenergien vorgenommen werden. Unter der Vernachlässigung aller zusätzlichen Störungen, wie inelastischen Kollisionen und Ladungsüberträgen, erhält man so bei kathodischer Deposition bei 13,56 MHz aus SiH_4 mit einer visuell abgeschätzten Dicke d der Kathoden-Sheath von 5 mm für SiH_4^+ -Ionen bei $U_S = 385$ V eine Energieverteilung über $\Delta E \approx 23$ eV und bei $U_S = 128$ V eine Breite von $\Delta E \approx 8$ eV (vgl. Tabelle 2.1). Für H^+ -Ionen ergibt sich unter gleichen Bedingungen bei $U_S = 385$ V ein ΔE von 131 eV. Die Variation der mittleren Ionenenergie infolge des wechselnden Feldes ist demnach - gemessen an der grundsätzlichen Unsicherheit der Energieabschätzung - zumindest für schwere Ionen vernachlässigbar. Die schweren Ionen erfahren nur das zeitlich gemittelte HF-Feld (Abbildung 2.5. rechts), während Elektronen und leichte Ionen aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit und kürzerer Laufzeiten stärker von den zeitlichen Schwankungen der Sheath-Spannung beeinflusst werden.

Unter üblichen Depositionsbedingungen sind die Zusammenhänge wesentlich komplexer. Die freie Weglänge der Moleküle im Plasma (zwischen 10^{-3} cm und 10^{-2} cm [Street 91]) ist klein gegen den Abstand der Elektroden, und damit auch klein gegen die Breite der Sheath, die visuell auf einige Millimeter geschätzt werden kann. Deshalb können weder Kollisionen noch Ladungsüberträge der Ionen vernachlässigt werden. Experimentell wurden von Angus und Mitarbeitern [Angus et al. 86] in Kohlenwasserstoff-Plasmen bei Drucken zwischen 0,01 mbar und 0,055 mbar durchschnittliche Ionenenergien ermittelt, die etwa eine Größenordnung unterhalb des Sheath-Potentials lagen. Koidl und Mitarbeiter [Koidl et al. 89] fanden in einem C_6H_6 -Plasma bei einem Druck von $p_{\text{Rez}} = 0,03$ mbar für die Ionenenergie $E_{ION} \approx 0,39 \cdot eU_B$. Das ist im Einklang mit Messungen der Ionenenergien, die von Böhm und Perrin [Böhm & Perrin 91] in einem symmetrischen PECVD-System an Silan-Plasmen durchgeführt wurden. Dazu legten sie Bias-Spannungen U_B bis zu -200 V an den Substrathalter an, und bestimmten die Verteilung der auftretenden Ionenenergien mit einem elektrostatischen Analysator. Sie fanden bei geringem Druck (0,07 mbar) eine mittlere Ionenenergie bei $\bar{E}_{ION} \approx 0,25 \cdot eU_B$ mit maximalen Energien bis

U_0/V	U_S/V	$E_{\text{ION}}(\text{SiH}_4^+)/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{ION}}(\text{SiH}_4^+)/\text{eV}$
133	128	22	8
200	192	33	12
265	255	44	15
330	320	55	20
400	385	65	23

Tabelle 2.1: Überblick über Spannungen und Ionenenergien bei kathodischer PEVCD bei einem Druck von $p_{\text{Rez}} = 0,15 \text{ mbar}$. U_0 : angelegte HF-Spannung; U_S : Sheath-Spannung, berechnet nach (2.5) mit $U_S = U_{K0}$ und $n = 2$. $E_{\text{ION}}(\text{SiH}_4^+)$ wurde nach (2.8) berechnet, $\Delta E_{\text{ION}}(\text{SiH}_4^+)$ nach (2.7).

etwa $E_{\text{ION,max}} \approx 0,5 \cdot eU_B$. Bei einem höheren Druck von $p = 0,25 \text{ mbar}$ verringerten sich diese Werte auf etwa die Hälfte. Von Bubenzer und Mitarbeitern [Bubenzer et al. 83] wurden Ionenenergien - ebenfalls in einem C_6H_6 -Plasma - über einen großen Druckbereich empirisch mit dem Druck im Rezipienten p_{Rez} und Bias-Spannung U_B nach:

$$\bar{E}_{\text{ION}} \approx \zeta \cdot \frac{U_B}{\sqrt{p_{\text{Rez}}}} \quad (2.8)$$

in Verbindung gebracht. Zwar machen Bubenzer und Mitarbeiter keine Angabe zur Größe des Proportionalitätsfaktors ζ , aber mit dem von Koidl und Mitarbeitern gefundenen Wert $E_{\text{ION}} \approx 0,39 \cdot eU_B$ kann $\zeta = 0,67 \sqrt{Pa}$ abgeschätzt werden. Damit ergeben sich für die Energie auf den Substraten auftreffender SiH_4^+ -Ionen bei kathodischer Deposition und einem Druck von 0,15 mbar die in Tabelle 2.1 aufgeführten Werte.

2.2.2. Variation der Prozeßparameter

Die im PECVD-Prozeß abgeschiedenen a-Si:H Filme wurden (bis auf vier anodische Schichten als Referenz, vgl. Anhang D) alle im kathodischen Verfahren deponiert. Als Prozeßgas diente ausschließlich unverdünntes Silan. Für die Probennummern unter 50 handelte es sich dabei um eine Flasche Silan der Firma Messer Griesheim (Silane Ultra High Purity). Ab Probennummer

50 wurde eine Flasche der Firma Praxair (Silane Ultraplus II) verwendet. Die vom Hersteller angegebenen Gas-Spezifikationen sind in Anhang H aufgelistet.

Der Gasdruck p_{Rez} in der Reaktionskammer wurde nur gering variiert, zwischen 0,05 mbar und 0,2 mbar. Der Gasfluß betrug bei $p_{\text{Rez}} = 0,15$ mbar etwa 14 sccm. Die vom HF-Sender an das System Matchbox/Reaktionskammer (vgl. Abbildung 2.3.) abgegebene Leistung P variierte zwischen 6 W und 55 W, wobei HF-Spannungen U_0 zwischen 133 V und 400 V an der angeschlossenen Elektrode auftraten (siehe Tabelle 2.1.). Die so erzielten Depositionsraten lagen zwischen 2,6 Å/s und 30,9 Å/s. Der Einfluß der Substrattemperatur T_s wurde im Temperaturbereich zwischen 200°C und 450°C untersucht. Die Depositionsparameter für die Proben aus kathodischer PECVD sind im einzelnen in Anhang A aufgeführt.

Als Substrate dienten - je nach späterem Verwendungszweck der Filme - drei unterschiedliche Materialien. Filme für PDS, CPM und ESR-Messungen wurden auf Glas (Corning 7059) abgeschieden, Filme für Ellipsometrie und Raman-Messungen auf Quarz (Herasil), Filme für Infrarotspektroskopie auf kristallinen Silizium-Substraten.

Die mit dem HWCVD-Prozeß hergestellten Proben stammten aus drei unterschiedlichen Labors und wurden dort unter sehr unterschiedlichen Bedingungen abgeschieden. Die an der Universität Stuttgart hergestellten Filme (S1 - S7) wurden bei hoher Substrattemperatur (400°C) und hohen Depositionsraten (21,4 - 40 Å/s) abgeschieden [Zedlitz 95]. Bei NREL wurde eine noch höhere Substrattemperatur (500°C) gewählt (Probe N35), die Depositionsrate betrug hier jedoch nur 7,7 Å/s [Lips 95]. Bei den an der Universität Kaiserslautern hergestellten Filmen wurde die Temperatur von 200°C bis 350°C variiert, die Depositionsrate betrug zwischen 3,7 Å/s (Probe 377) und 8,3 Å/s (Probe 401) [Papadopoulos et al. 93; Haag 95]. Die Depositionsparameter der HWCVD-Filme sind in Anhang E aufgeführt.

2.3. Probencharakterisierung

Nach der Deposition wurde zunächst eine Basis-Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten durchgeführt, wobei Schichtdicke d , Depositionsrate r , optische Bandlücke E_{03} und die Defektabsorption α_D der Schicht im Zustand A (nach Deposition) bestimmt wurden. Später wurden zur tiefergehenden Charakterisierung Dunkel- und Photoleitfähigkeit, σ_d und σ_{ph} , das effektive Produkt aus Beweglichkeit und Lebensdauer der Elektronen, $\eta\mu\tau$, die Urbach-Energie E_0 sowie die Änderung dieser Parameter durch photoinduzierte Degradation (Übergang Zustand A \rightarrow Zustand B) bestimmt. Eine Probenserie (87 bis 96) wurde mittels Fourier-Transformierter Infrarot-Spektroskopie (FTIR) [Poschenrieder 96] untersucht. Bei einzelnen, ausgewählten Schichten wurde mit Hilfe der Photocarrier Grating-Technik (PCG) [Haag 95] eine Bestimmung der ambipolaren Diffusionslänge L_{amb} vorgenommen.

Die Schichtdicke der Filme wurde mit einem Leica-Mikroskop (Leitz DMR) aus Auflicht-Interferenzspektroskopie bestimmt. Um eine geeignete Stufe zu erzielen, wurde vor der Deposition ein kleiner Leitsilberklecks auf ein Substrat aufgebracht, der nach der Deposition mit einem kleinen Schraubenzieher entfernt wurde. Die Genauigkeit der Schichtdickenmessung betrug etwa 50 nm.

Die Depositionsrate, welche aus der Dicke der abgeschiedenen Schicht und der Depositionsdauer bestimmt wurde, korreliert bei konstantem Druck im Rezipienten, p_{Rez} , sowohl mit der Sheath-Spannung U_s als auch mit der Substrat-Temperatur T_s (vgl. Kapitel 4.1.).

Als Maß für die optische Bandlücke der a-Si:H Filme wurde E_{03} , die Energie bei der die Absorption der Filme $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ist, gewählt. Diese Größe wurde aus dem mit der PDS-Methode bestimmten Absorptions-Spektrum abgelesen.

Die Defektabsorption α_D der Proben wurde bei $E_{def} = E_{03} - 0,3 \text{ eV}$ aus dem CPM-Spektrum bestimmt. Die Wahl der Energie E_{def} erfolgte aus der Überlegung heraus, daß bei der Bestimmung der Defektschulter die Größe der Bandlücke berücksichtigt werden muß und gleichzeitig eine Demarkationsenergie so gewählt werden muß, daß sichergestellt ist, daß alle

Defekte - sowohl die geladenen wie die ungeladenen - zur Absorption beitragen. Aus der Höhe α_D der Defektschulter wurde dann gemäß:

$$N_D = M \cdot \alpha_D \quad (2.9)$$

die Defektdichte N_D bestimmt. Die Proportionalitätskonstante M wurde in undotierten, anodisch abgeschiedenen a-Si:H Filmen experimentell durch den Vergleich von Defektabsorption aus PDS/CPM-Spektrum und ESR-Spindichte bestimmt [Pierz et al. 90]. Unter der Annahme, daß in den zur Kalibrierung verwendeten undotierten Filmen die meisten Defekte im einfach besetzten (d.h. ungeladenen) Zustand vorliegen, und deshalb von der ESR detektiert werden können, ergab sich $M \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Gleichartige Messungen an undotierten a-Si:H Filmen aus kathodischer Abscheidung ergaben ebenfalls eine Proportionalitätskonstante $M \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [Will 96].

Dunkel- und Photoleitfähigkeit σ_d und σ_{ph} wurden wie die CPM-Spektren bei Raumtemperatur bestimmt. Dabei wurde eine Spannung von 100 V an zwei aufgedampfte koplanare Magnesium-Kontakte angelegt. Der Kontaktabstand wurde aus experimentellen Überlegungen zur Lichtalterung auf 0,3 mm, die Länge der Kontakte auf 2 mm beschränkt. Die Bestimmung der Photoleitfähigkeit σ_{ph} erfolgte durch Beleuchtung mit monochromatischem Licht (Interferenzfilter) der Wellenlänge $\lambda = 623 \text{ nm}$ bei einem Photonenfluß $\phi = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, ebenso wie die Bestimmung des effektiven $\eta\mu\tau$ -Produktes der Elektronen. Hierbei bezeichnet η die Quantenausbeute, μ die Beweglichkeit und τ die Lebensdauer der Ladungsträger in dem Material. Für Elektronen beträgt die Quantenausbeute bei Raumtemperatur und Photonenenergien $h\nu > 1,5 \text{ eV}$ etwa $\eta = 1$ [Madan et al 80; Carasco & Spear 83]. Explizit wurde das $\eta\mu\tau$ -Produkt aus:

$$\eta\mu\tau = \frac{\sigma_{ph} \cdot d}{e\phi[1-R][1-\exp(-\alpha d)]} \quad (2.10)$$

mit der Photoleitfähigkeit σ_{ph} , der Schichtdicke d , der Elementarladung e und dem Photonenfluß ϕ berechnet. Die Absorption α bei $h\nu = 2 \text{ eV}$ wurde aus dem optischen Spektrum abgelesen, als Wert für die Reflektivität R wurde $R = 40\%$ eingesetzt.

Die Lage des Fermi-Niveaus wurde nach:

$$E_C - E_F = kT \cdot \ln\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_d}\right) \quad (2.11)$$

aus der Dunkelleitfähigkeit σ_d bestimmt, wobei für den vorexponentiellen Faktor der Leitfähigkeit $\sigma_0 = 150 \, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ angenommen wurde [Stuke 87].

Die lichtinduzierte Degradation erfolgte in einem beschleunigten Alterungsverfahren durch gleichzeitige Belichtung mit zwei Xenon-Blitzlampen (Hamamatsu L 4634) von Vorder- und Rückseite der Probe über einen Zeitraum von 15 h. Die Repetitionsrate der Blitzlampen betrug 300 Hz. Die mittlere Intensität P auf der Probe war etwa $70 \, \text{mW}/\text{cm}^2$, so daß eine Erwärmung der Probe ausgeschlossen werden konnte. Die absorbierte Pulsintensität P_{puls} betrug etwa $120 \, \text{W}/\text{cm}^2$ [Barth 93], weitere Erläuterungen zu dem Verfahren finden sich in Kapitel 2.5.

2.4. Messmethoden

2.4.1. Photothermische Deflektionsspektroskopie

Die Bestimmung der optischen Absorptionskonstante α im Energiebereich zwischen 0,5 und 2,5 eV erfolgte mit der PDS-Methode (**P**hotothermische **D**eflektionss**S**pektroskopie). Hierbei wurden glatte, auf Glas- oder Quarz-Substraten abgeschiedene a-Si:H Schichten verwendet.

Das Prinzip der PDS beruht auf der Erwärmung der Probe durch die absorbierte Lichtleistung. Dies bewirkt einen Temperaturgradienten in dem die Probe umgebenden Medium und dadurch eine Änderung des Brechungsindex. Ein an der Probenoberfläche vorbeigeführter Laserstrahl erfährt deshalb eine Ablenkung (vgl. Abbildung 2.6.), deren Stärke mit einem

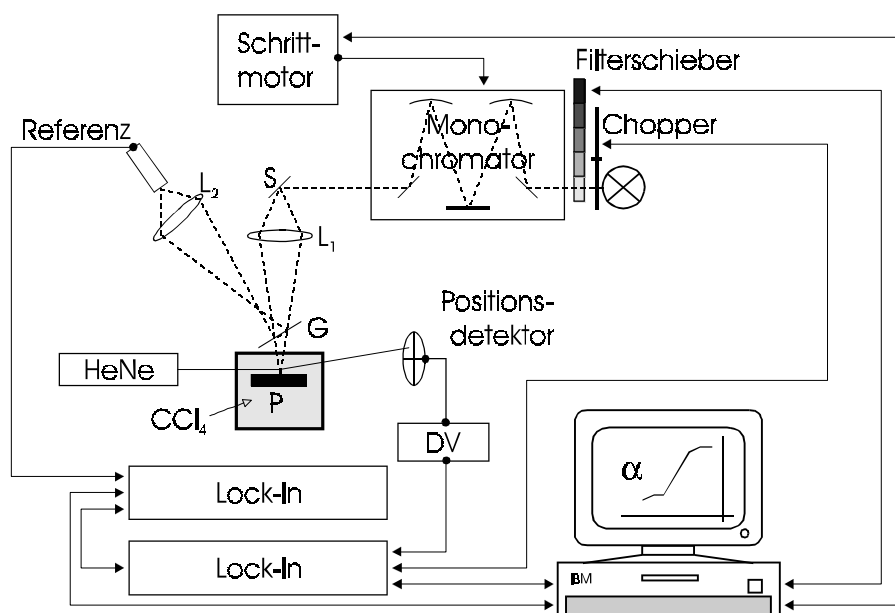


Abbildung 2.6.: Schematischer Aufbau der PDS-Apparatur. P: Probe, G: Glasplatte (als Strahlteiler), L₁, L₂: Linsen, S: Spiegel, DV: Differenzverstärker. Als Referenzdetektor zur Intensitätsbestimmung wurde eine PbS-Zelle verwendet.

Positionsdetektor bestimmt werden kann. Normiert man diese auf die Intensität des einfallenden, monochromatischen Lichts, so erhält man daraus ein relatives Maß für die Absorption der Probe als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ [Hilgenberg 86; Pierz 90].

Zur Erzeugung des monochromatischen Lichtes wurde eine 100 W-Halogenlampe verwendet. Das Licht wurde mit 12,5 Hz gepulst und in einem Gittermonochromator, dessen Austrittspalt auf die Probe abgebildet wurde, spektral zerlegt. Als die Probe umgebendes Medium wurde Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) gewählt. Die Ablenkung des Laserstrahls wurde mit einer Quadrantendiode, deren Ausgangsspannung proportional zur absorbierten Leistung in der Probe ist, detektiert. Der Sättigungswert des Deflektionssignals S wurde bei vollständiger Absorption des eingestrahlten Lichtes gemäß $S_{\text{Sätt}} \cdot d = 1$ normiert. Für $S \cdot d < 0,3$ gilt $S \approx \alpha$. Bei Schichtdicken von etwa $1 \mu\text{m}$ können mit der PDS-Methode Absorptionskonstanten bis zu $\alpha \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ (untere Grenze) bestimmt werden.

2.4.2. Photoleitungsspektroskopie

Neben der Bestimmung der optischen Absorption mit der PDS-Methode wurde ein weiteres Absorptionsspektrum mit Hilfe der Photoleitungsspektroskopie (CPM = Constant Photocurrent Method) aufgenommen, da diese Methode eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Oberflächenzuständen zeigt als PDS [Smith et al. 87]. Dadurch ergibt sich eine Steigerung der Empfindlichkeit für Volumenzustände von etwa einer Größenordnung. In Abbildung 2.7. findet sich eine schematische Darstellung des Aufbaus der CPM Apparatur. Eine genauere Abhandlung der theoretischen Grundlagen der CPM findet sich z.B. in [Pierz 86].

Bei der Photoleitungsspektroskopie wird der Photostrom einer Halbleiterschicht zwischen koplanaren Kontakten unter spektral aufgelöster Belichtung bestimmt. Zwischen Photoleitfähigkeit σ_{ph} und Absorptionskonstante α besteht folgende Beziehung :

$$\sigma_{\text{ph}} = e \phi (1 - R) \eta \mu \tau (1 - e^{-\alpha d}) \frac{1}{d} \quad (2.12)$$

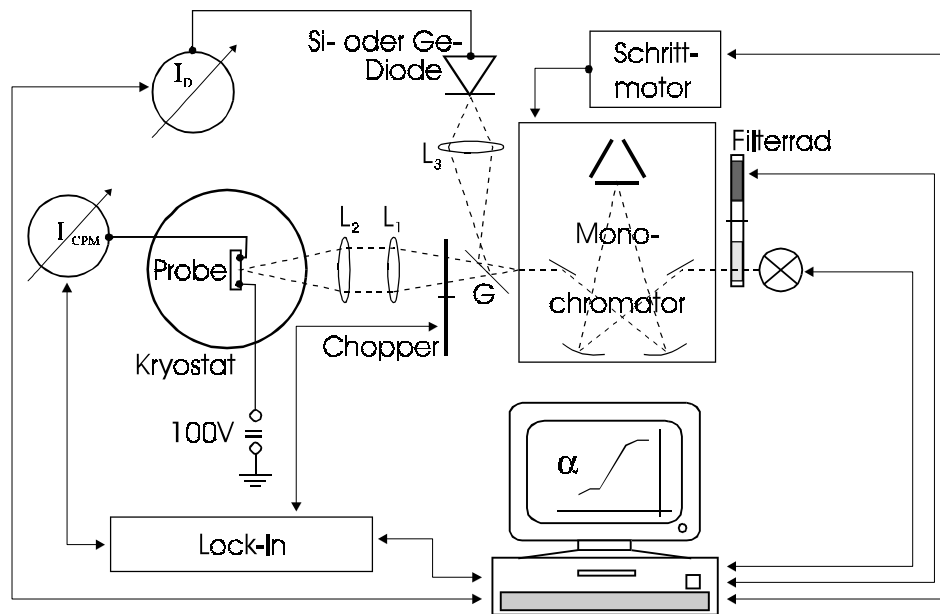


Abbildung 2.7.: Schematischer Aufbau der CPM-Apparatur. G: Glasplatte (als Strahlteiler), L_1, L_2, L_3 : Linsen.

Dabei bezeichnet e die Elementarladung, ϕ die Photonenflußdichte, R das Reflexionsvermögen, μ die Beweglichkeit, η die Quantenausbeute für die Erzeugung beweglicher Ladungsträger und τ deren Lebensdauer. Weiterhin wird angenommen, daß R , μ und η unabhängig von der eingestrahnten Photonenenergie $h\nu$ sind.

Die Lebensdauer τ hängt von der Besetzung der tiefen Gap-Zustände ab. Um diese konstant zu halten, schlugen Vaněček und Mitarbeiter vor [Vaněček et al. 83], bei Variation der Photonenenergie $h\nu$ den Photostrom konstant zu halten. So bleibt die Lage des Quasi-Ferminiveaus erhalten, was dazu führen sollte, daß die Besetzung der Zustände innerhalb der Bandlücke unabhängig von der Photonenenergie $h\nu$ ist. Es kann deshalb angenommen werden, daß auch die Lebensdauer τ nicht von $h\nu$ abhängt. Man mißt also bei konstantem Photostrom I_{ph} die Photonenflußdichte ϕ als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ und ermittelt daraus die Absorptionskonstante α . Für schwache Absorption ($\alpha d \ll 1$) gilt mit den gemachten Annahmen:

$$\alpha_{(h\nu)} = const. \cdot \frac{1}{\phi_{(h\nu)}} \quad (2.13)$$

Die Konstante wird durch Anpassen des Urbach-Tails an den des PDS-Spektrums ermittelt. Zur Verdeutlichung der Nomenklatur ist in Abbildung 2.8. ein typisches optisches Spektrum mit Bezeichnung der Übergänge und der einzelnen Bereiche des Spektrums dargestellt. Der Verlauf

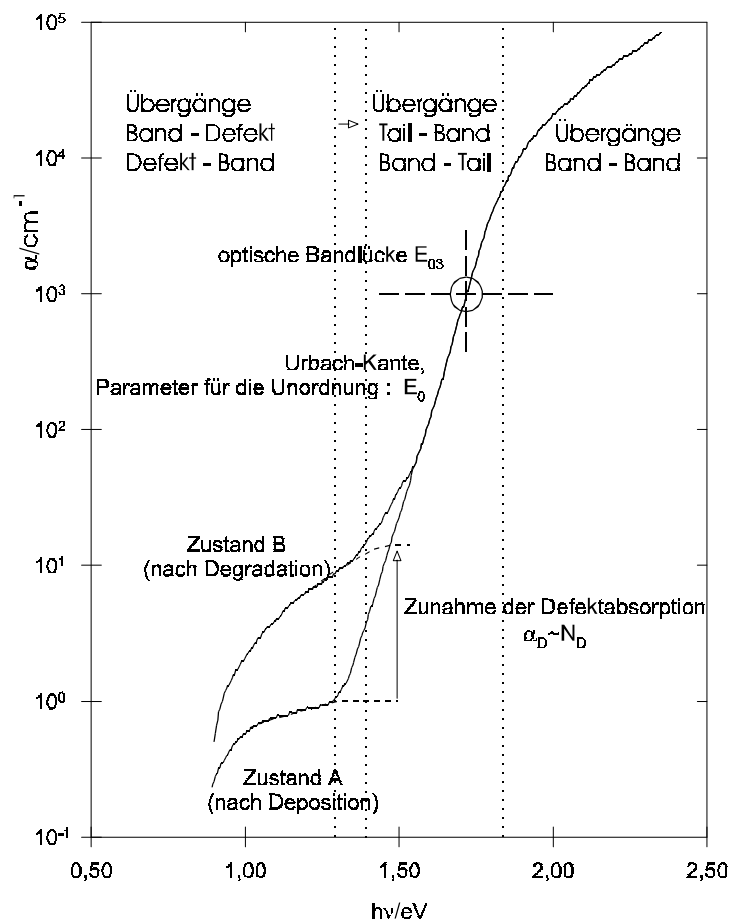


Abbildung 2.8.: Typisches optisches Spektrum von $a\text{-Si:H}$. Deutlich ist die Zunahme der Defektabsorption durch Degradation zu erkennen. Als Maß für die optische Bandlücke wird E_{03} gewählt, die Energie, bei der die Absorption 10^3 cm^{-1} ist.

unterhalb von 1,8 eV wurde dem (an das PDS Spektrum angepaßten) CPM Spektrum entnommen. Die Werte von α für Energien oberhalb 1,8 eV stammen aus Transmissionsmessungen.

Im Gegensatz zu dem von Pierz [Pierz 90] vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung von E_0 , bei dem das optische Absorptionsspektrum zerlegt werden muß, um die Defektabsorption von der Absorptionskante zu trennen, wurde in der hier vorgestellten Arbeit die Urbach-Energie näherungsweise als reziproke Steigung der Tangente an die Absorption im Urbach-Bereich bestimmt (Übergänge Band-Tail/Tail-Band in Abbildung 2.8.). Dadurch wird die Urbach-Energie tatsächlich etwas zu hoch angegeben. Da in der Praxis von anderen Gruppen ebenfalls die Urbach-Energie aus der Tangente bestimmt wird [z.B. Stutzmann 89], wurde so verfahren, um bessere Vergleiche mit von anderen Gruppen veröffentlichten Messungen zu ermöglichen.

2.5. Photoinduzierte Degradation

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zum Staebler-Wronski-Effekt (SWE) wurden mit einem Aufbau zur schnellen Alterung durchgeführt, dessen Herzstück aus zwei Xenon-Blitzlampen besteht. Er wurde von A. Barth 1992 im Rahmen einer Diplomarbeit an der Universität Marburg aufgebaut. Mit dieser Apparatur wurden Untersuchungen zur Kinetik der beschleunigten Alterung von a-Si:H durchgeführt [Barth 93]. Dabei konnte experimentell nachgewiesen werden, daß sich a-Si:H Filme mit Schichtdicken zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ in 15 h so stark degradieren lassen, daß dies einer Beleuchtung von etwa 1000 h unter Bedingungen AM 1,5 entspricht. Der genaue Aufbau der Apparatur ist im Detail in [Barth 93] beschrieben, eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 2.9.

Die schnelle Alterung der amorphen Silizium-Schichten wurde durch beidseitige Belichtung mit zwei Xenon-Blitzlampen (Hamamatsu L 4634) herbeigeführt. Während der Degradation wurde eine Spannung von 10 V an die Probenkontakte angelegt. Der zeitlich

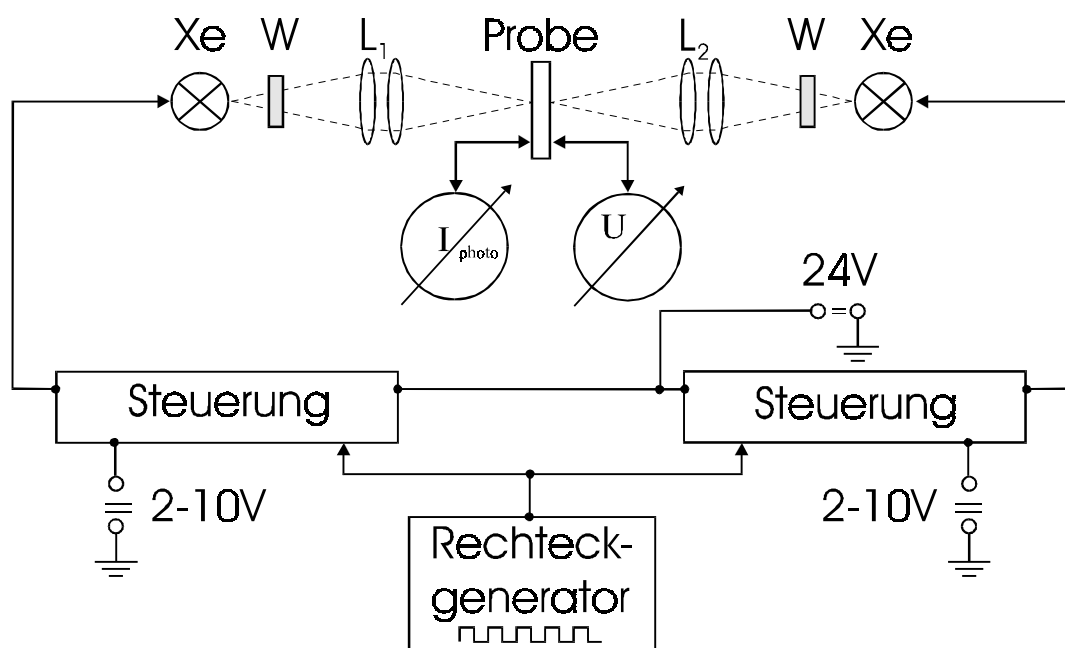


Abbildung 2.9.: Schematischer Aufbau der Blitzlampen-Apparatur zur schnellen Alterung von a-Si:H. Xe: Xenon Blitzlampen, W: Wärmeschutzfilter (Schott KG4), L₁, L₂: Linsensysteme, nach [Barth 93].

gemittelte Photostrom wurde über einen Stromverstärker (Keithley 427) gemessen. Die Repetitionsrate der Blitzlampen betrug 300 Hz, die mittlere Intensität P auf der Probe war etwa 70 mW/cm^2 , so daß eine Erwärmung der Probe durch die Beleuchtung ausgeschlossen werden konnte. Die starke Beschleunigung der Degradation ist eine Folge der hohen absorbierten Lichtintensität während eines Pulses von $2 \mu\text{s}$ Dauer, die etwa 120 W/cm^2 betrug [Barth 93].

Um eine möglichst hohe Intensität auf der Probe zu erzielen, wurde das Licht der Xenon-Lampen stark gebündelt, so daß nur eine Fläche von $0,5 \times 3 \text{ mm}^2$ homogen ausgeleuchtet wurde, wobei die Abweichungen höchstens 10% vom Maximalwert betrugen. Aus diesem Grund wurde die Konfiguration der koplanaren Kontakte, welche für elektrische und photoelektrische Untersuchungen benutzt wurden auf eine Länge von 2 mm und einem Kontaktabstand von $0,3 \text{ mm}$ beschränkt. Andere Untersuchungen, wie z.B. PDS, konnten wegen der geringen Größe des lichtgealterten Probenteils an den degradierten Proben nicht durchgeführt werden.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die im folgenden vorgestellten experimentellen Ergebnisse wurden hauptsächlich an kathodisch deponiertem a-Si:H gemessen. Wenn zum Vergleich Schichten aus anderen Depositionsverfahren herangezogen wurden, so wird im Text explizit darauf hingewiesen.

3.1. Depositionsrates

Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Depositionsrates [Vepřek et al. 89; Winer 90; Ganguly & Matsuda 92; Roca i Cabarrocas 93; Ganguly & Matsuda 93; Dixit et al. 95]. Diese Größe wird durch den auf dem Substrat auftreffende Teilchenstrom, die Oberflächenreaktions- und Inkorporationswahrscheinlichkeiten der auftreffenden Fragmente und eventuell von durch Ionenbombardement auf der aufwachsenden Schicht ausgelöste Sputterprozesse bestimmt. Da für die vorliegenden Untersuchungen weder Geräte für eine tiefergehende Plasma-Charakterisierung noch für die in-situ Beobachtung der Oberfläche während des Wachstums zur Verfügung standen, können Informationen über den Wachstumsprozeß nur aus dem Verhalten der Depositionsrates gewonnen werden. Als erstes ist festzustellen, daß die Änderung der Elektrodenkonfiguration von anodischen zu kathodischen Depositionsbedingungen eine Erhöhung der Depositionsrates um etwa einen Faktor 10 bewirkt. Während bei anodischer Abscheidung Depositionsrates bis zu 3 Å/s gefunden wurden, ergaben sich bei kathodischer Deposition Rates bis zu 30,9 Å/s. (Abbildung 3.1). Während die Entstehung der hohen Depositionsrates in der Diskussion ausführlich behandelt wird, wird in diesem Abschnitt die Abhängigkeit dieser Größe von den Depositionsparametern Substrattemperatur T_s , Sheath-Spannung U_s und dem Druck im Rezipienten, p_{Rez} , untersucht.

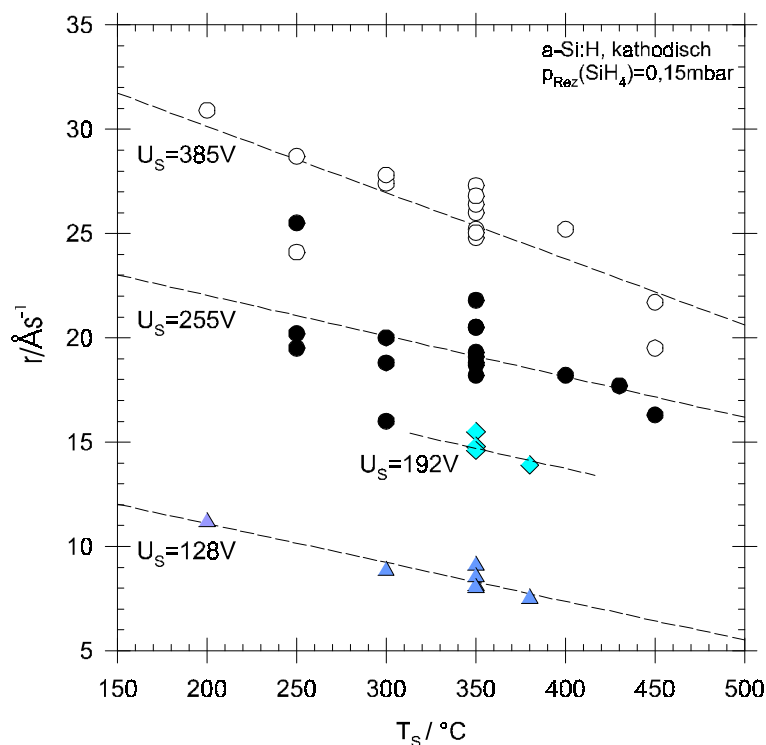


Abbildung 3.1.: Die Depositionsrates r in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s . Parameter ist die Sheath-Spannung U_s , also die Potentialdifferenz zwischen Plasma und Substrathalter (vgl. Kapitel 2.1.1. und 2.2.).

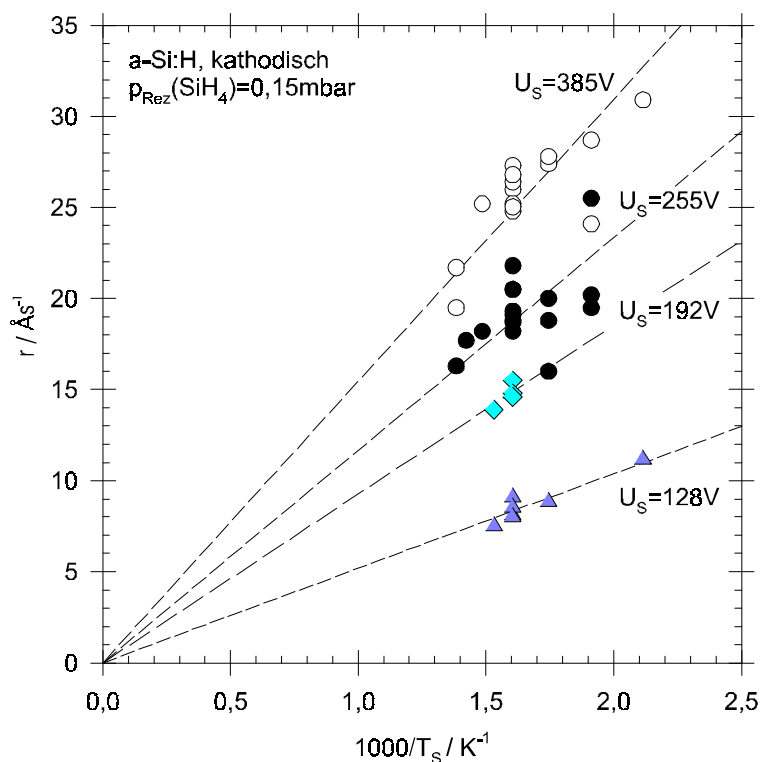


Abbildung 3.2.: Auftragung der Depositionsrates über der reziproken Substrattemperatur in K. Parameter ist die Sheath-Spannung U_s .

Betrachten wir zunächst die Abhängigkeit der Depositionsrates r von der Substrattemperatur T_s . Wie aus Abbildung 3.1. zu sehen ist, nimmt r bei steigendem T_s leicht ab. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist die Abnahme der Teilchendichte n der Silan-Moleküle bei zunehmender Temperatur und konstantem Druck gemäß:

$$n = \frac{p_{\text{Rez}}}{kT} \quad (3.1)$$

In diesem Fall sollte sich eine Proportionalität von r zur reziproken absoluten Substrattemperatur $1/T_s$ ergeben. Abbildung 3.2. zeigt, daß diese Beziehung mit guter Genauigkeit erfüllt ist, wobei für $U_s \geq 255$ V größere experimentelle Schwankungen auftreten als für geringe U_s . Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß die Inkorporationswahrscheinlichkeit s von SiH_3 -Radikalen [Matsuda et al. 90] bei kathodischer PECVD im untersuchten Temperaturbereich unabhängig von T_s ist. Im Gegensatz dazu stehen Beobachtungen, die von Hishikawa und Mitarbeitern [Hishikawa et al. 93] an a-Si:H aus anodischer Deposition gemacht wurden. Sie fanden für geringe Depositionsrates ($r < 5$ Å/s) eine Zunahme der Depositionsrates zwischen einem Faktor 3 und einem Faktor 5 bei Erhöhung der Substrattemperatur von 200°C auf 350°C.

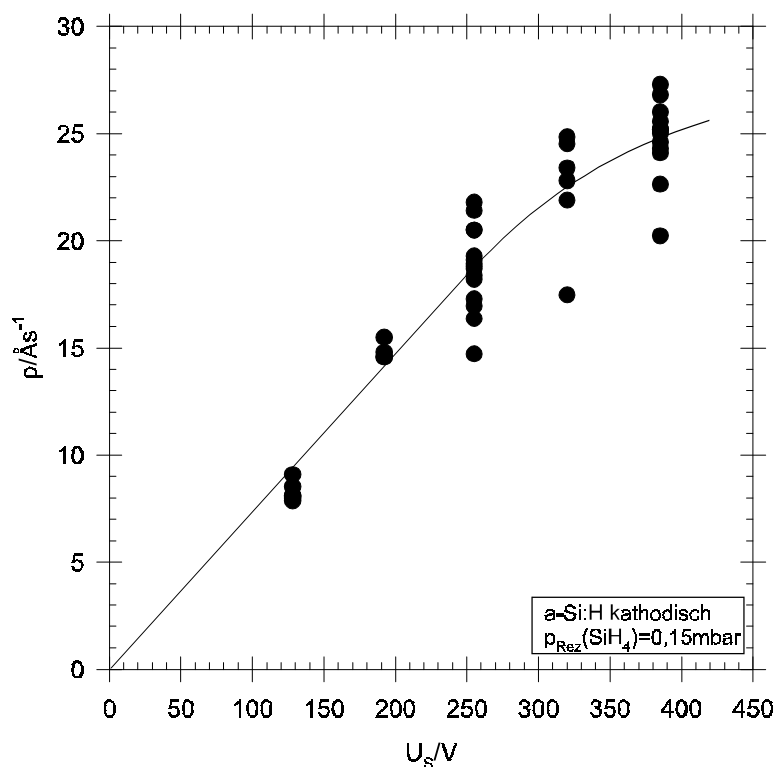


Abbildung 3.3.: Auf konstante Teilchendichte normierte Depositionsrates ρ als Funktion der Sheath-Spannung U_s .

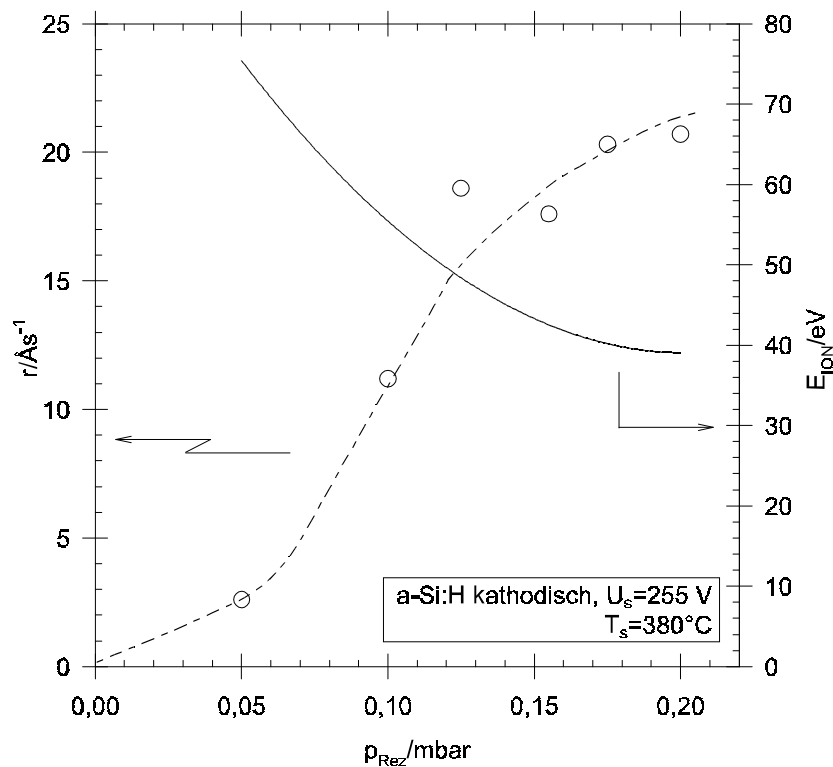


Abbildung 3.4.: Depositionsrates r (leere Kreise, gestrichelte Kurve) und Ionenenergie E_{ION} (durchgezogene Kurve) als Funktion des Druckes im Rezipienten p_{Rez} .

Die Abhängigkeit der Depositionsrates r von der Sheath-Spannung U_s ist in Abbildung 3.3. dargestellt. Um den aus Abbildung 3.2. ersichtlichen Einfluß der Substrattemperatur zu eliminieren, wurden die Werte von r auf $T_s = 350^\circ\text{C} = 623 \text{ K}$ bezogen. Dazu wurde gemäß Gleichung (3.1) die Größe $\rho = r \cdot T_s / 623 \text{ K}$ gebildet. Die in Abbildung 3.3. auftretende Streuung ist deshalb nicht auf die Variation der Substrattemperatur zurückzuführen, sondern muß durch Schwankungen anderer Depositionsparameter wie z.B. der Durchflußrate oder von U_s selbst bedingt sein. Bei dem gegebenen Druck $p_{\text{Rez}} = 0,15 \text{ mbar}$ wächst ρ mit steigendem U_s bis etwa 250 V proportional mit U_s an, darüber beobachtet man eine subproportionale Abhängigkeit. Diese könnte durch eine Verarmung von Radikalen in der Gasphase aufgrund von Plasma-polymerisation bedingt sein [Perrin et al. 88].

In Abbildung 3.4. ist die Depositionsrates r als Funktion des Druckes im Rezipienten p_{Rez} aufgetragen (leere Kreise und gestrichelte Kurve). In dieser Figur wurde auch die nach Gleichung (2.8) abgeschätzte Ionenenergie E_{ION} aufgetragen (durchgezogene Kurve, vgl. Tabelle 2.1). Bei einer Proportionalität von r zur Dichte der Silan-Moleküle, wie sie sich in Abbildung 3.2. andeutet, wäre hier ein proportionaler Anstieg von r mit dem Druck p_{Rez} zu erwarten. Tatsächlich beobachtet man aber, wie in Abbildung 3.4. zu erkennen ist, einen Übergang vom

einer über- zu einer subproportionalen Beziehung zwischen r und p_{Rez} . Es ist anzunehmen, daß bei diesem komplizierten Zusammenhang das Ionenbombardement der aufwachsenden Filmoberfläche eine wichtige Rolle spielt. Da die Deposition der in Abbildung 3.4. aufgetragenen Proben bei konstanter Sheath-Spannung U_s erfolgte, nimmt mit wachsendem p_{Rez} die Ionenenergie E_{ION} ab (durchgezogene Kurve). Der Einfluß des Ionenbombardements und die mikroskopischen Ursachen der hohen Depositionsraten werden in der Diskussion ausführlich behandelt.

3.2. Wasserstoffgehalt

Der Wasserstoffgehalt von a-Si:H hat starken Einfluß auf die mikroskopische Struktur der Schichten und auf deren elektronische Eigenschaften [z.B. Mahan et al. 91]. Der Einbau des Wasserstoffs erfolgt im PECVD-Prozeß wahrscheinlich primär durch H-Eintrag über Radikale in die aufwachsende a-Si:H Schicht und spätere Diffusion. Ein Teil des Wasserstoffs passiviert die während der Deposition auftretenden Dangling Bonds, deren Dichte in wasserstofffreiem a-Si etwa 10^{19} cm^{-3} beträgt [Lewis et al. 74]. In hydrogeniertem a-Si:H entspricht das einem H-Gehalt von etwa 0,1 at.%. Darüber hinaus eingebauter Wasserstoff bewirkt eine Relaxation des verspannten amorphen Netzwerkes und so eine Verminderung der schwachen Bindungen [Ewald et al. 79; Maley & Lennin 87]. Die optische Bandlücke von a-Si:H wächst mit dem Wasserstoffgehalt an [Ross & Jaklik 84; Tsuo et al. 87].

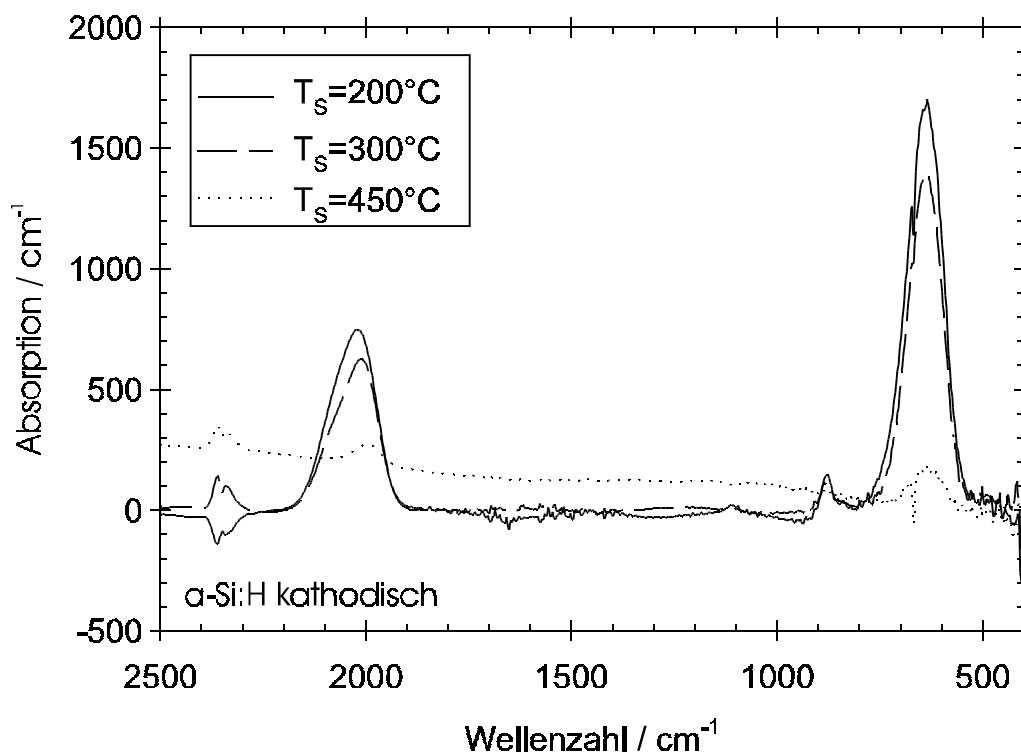


Abbildung 3.5.: IR-Absorptionsspektren für kathodische a-Si:H Filme. Parameter ist die Substrattemperatur T_s .

Gruppe	Lage der Schwingungsbanden/cm ⁻¹		
	Streckschwingung	Scherenschwingung	Pendelschwingung
SiH	2000	-	630
SiH ₂	2090	880	630
(SiH ₂) _n	2090-2100	890, 845	630
SiH ₃	2140	905, 860	630

Tabelle 3.1. Die Lage der Banden für Streck-, Scheren- und Pendelschwingung verschiedener Siliziumhydrid-Gruppen in a-Si:H, aus [Zanzucchi 84].

Die vorliegenden Daten über den Wasserstoffgehalt der Schichten wurden aus IR-Absorptionsspektren gewonnen. In Abbildung 3.5. sind typische Spektren für drei bei unterschiedlichem T_s kathodisch deponierten Schichten dargestellt. Die Absorption wurde aus der Transmission zurückgerechnet und auf 1 μm Schichtdicke normiert [Poschenrieder 96]. Man sieht bei steigendem T_s deutlich eine Abnahme der Intensität der Bande bei 630 cm^{-1} und eine Verschiebung der Bande bei 2000 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen. Die 630 cm^{-1} -Bande kann der SiH-Pendelschwingung zugeordnet werden. Die Fläche unter ihr wird in der Regel als Maß für die Dichte der gebundenen H-Atome genommen [Shanks et al. 80; Zanzucchi 84]. Unter der Annahme der gleichen atomaren Dichte von a-Si:H wie für c-Si, nämlich $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, wurde daraus der Wasserstoffgehalt in at.% berechnet [z.B. Roca i Cabarrocas et al. 92] (Abbildung 3.6. ▼). Eine analoge Auswertung der SiH-Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen (Abbildung 3.6. ▲). Die Lage der Schwingungsmoden für SiH_n in a-Si:H ist in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Eine systematische Änderung der Wasserstoff-Bindungskonfiguration (SiH, SiH₂) bei steigendem T_s wird nicht beobachtet. Anhand der in Abbildung 3.5. dargestellten IR-Spektren können durch das Anpassen von zwei Gauß-Kurven an die Absorptionsspektren im Bereich zwischen 1900 und 2200 cm^{-1} Abschätzungen über das Verhältnis der Schwingungsbanden bei 2000 cm^{-1} (SiH-Streckschwingung) und 2100 cm^{-1} (SiH₂-Streckschwingung) gemacht werden. So zeigt die bei $T_s = 200^\circ\text{C}$ deponierte Probe (No. 92) einen SiH₂-Anteil von etwa 21 % während die bei $T_s = 300^\circ\text{C}$ deponierte Probe (No. 94) einen SiH₂-Anteil von etwa 27 % aufweist. Die bei $T_s = 450^\circ\text{C}$ deponierte Probe (No. 96) zeigt keinerlei Anteile von SiH₂-Schwingungsmoden mehr. Aufgrund starker Interferenzen in den übrigen IR-Spektren läßt sich

nicht für alle untersuchten Proben (und damit nicht für den gesamten Temperaturbereich) eine Aussage über das SiH/SiH₂-Verhältnis machen.

In Abbildung 3.6. ist der H-Gehalt C_H der untersuchten a-Si:H Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme von C_H mit steigendem T_s . Dieser Effekt wird bei der Deposition von a-Si:H häufig beobachtet [z.B. Ross & Jaklik 84; Drevillon & Toulemonde 85; Hishikawa et al. 93]. Eine mögliche, in der Literatur oft verwendete Erklärung dazu, beruht auf der Vermutung, daß dies durch eine thermisch aktivierte Desorption von Wasserstoff verursacht wird [Street 91]. Eine weitere Interpretationsmöglichkeit ergibt sich aus der Annahme einer thermisch aktivierten Diffusion von Schichtvorläufern und von Wasserstoff auf der Oberfläche [Ganguly & Matsuda 93], die bei Erhöhung von T_s zu einem perfekteren amorphen Netzwerk führen, wodurch weniger Wasserstoff zur Relaxation des intrinsischen Stresses benötigt wird. Der tatsächlich ablaufende Mechanismus, der zur Verminderung des H-Gehaltes bei steigendem T_s führt, besteht vermutlich aus einer Kombination von 'besserem' Wachstum durch erhöhte Oberflächendiffusion und erleichterter Desorption von Wasserstoff.

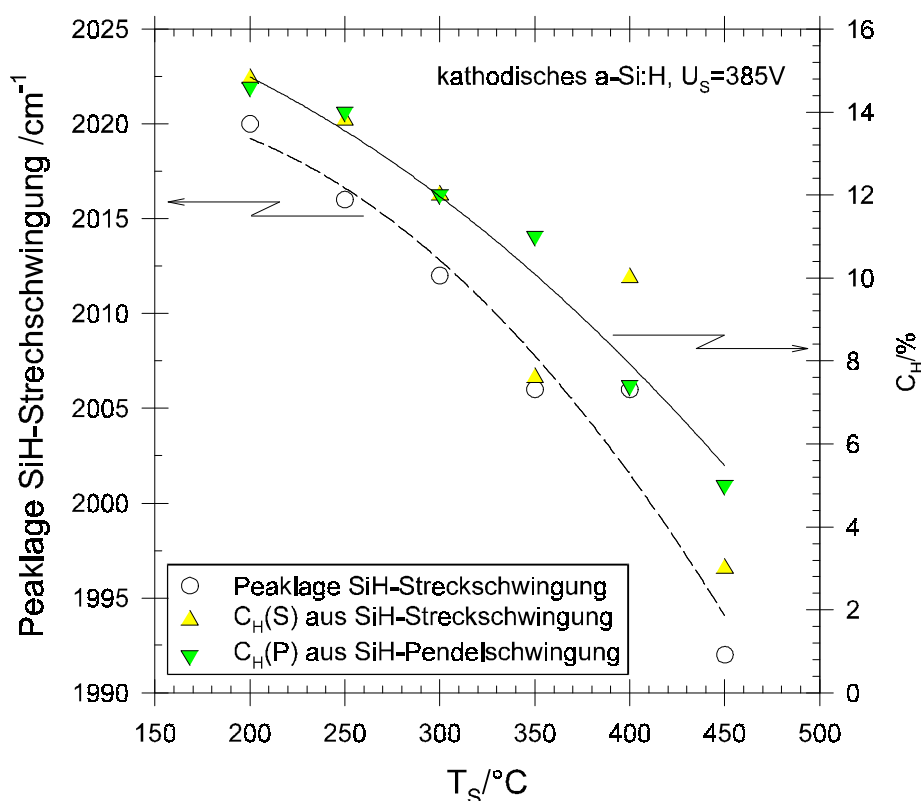


Abbildung 3.6.: Der aus Steck- bzw. Pendelschwingung bestimmte Wasserstoffgehalt C_H und die Peaklage der SiH-Streckschwingung aus dem FTIR-Spektrum in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s .

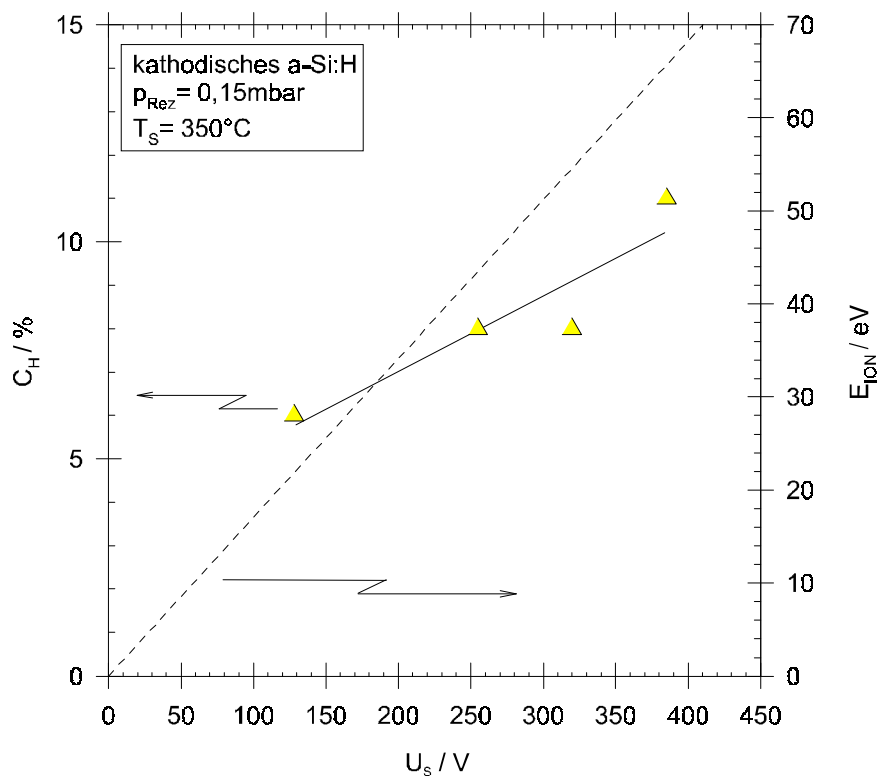


Abbildung 3.7.: Der Wasserstoffgehalt C_H (Dreiecke und durchgezogene Gerade) und die Ionenenergie E_{ION} (gestrichelte Gerade) als Funktion der Sheath-Spannung U_s .

Ebenfalls in Abbildung 3.6. ist auch die Peaklage der SiH-Streckschwingung gegen T_s aufgetragen. Man sieht deutlich eine Rotverschiebung dieser Bande bei zunehmendem T_s . Bereits von Lucovsky [Lucovsky 79] wurde beobachtet, daß die Peaklage der 2000 cm^{-1} -Bande nicht immer bei exakt dieser Wellenzahl detektiert wird, sondern daß gewisse Abweichungen auftreten. Er führte dies auf die (möglicherweise durch Verunreinigungen hervorgerufene) Änderung der Elektronegativität der Atome in unmittelbarer Umgebung des schwingenden H-Atoms zurück. Von Ouwers und Schropp [Ouwers & Schropp 95] hingegen wurde beobachtet, daß der Shift der SiH-Streckschwingung monoton mit der totalen Wasserstoffkonzentration anwächst. Sie schreiben den Peakshift der zunehmenden Dichte von SiH-Gruppen in der bei NMR-Untersuchungen festgestellten gehäuften (clustered) Phase zu. Ein ähnlicher Shift der Schwingungsbande mit steigendem T_s wurde auch von Lenski [Lenski 96] bei a-Si:H aus HACVD³ beobachtet.

³Bei der Wasserstoff-Abstraktionsmethode (HACVD: *hydrogen assisted CVD*) handelt es sich um einen Remote-CVD Prozeß. Zur ausführlichen Behandlung der Deposition von a-Si:H mit HACVD sei hier auf [Lenski 96] verwiesen.

In Abbildung 3.7. ist der Wasserstoffgehalt C_H als Funktion der Sheath-Spannung U_s dargestellt (Dreiecke und durchgezogene Gerade). Man beobachtet eine starke Zunahme von C_H bei Erhöhung von U_s . Die durchgezogene Gerade ergibt sich aus der linearen Regression der Meßwerte. Ein ähnliche Abhängigkeit zeigt sich, wenn C_H gegen die Depositionsrates r aufgetragen wird, da r nahezu proportional mit U_s anwächst (vgl. Abbildung 3.3.). Ebenfalls in Abbildung 3.7. wurde die nach Gleichung (2.8) berechnete mittlere Ionenenergie E_{ION} bei konstantem Druck im Rezipienten, $p_{Rez} = 0,15$ mbar, eingezeichnet (gestrichelte Gerade). Man sieht, daß der Wasserstoffgehalt C_H mit steigender Ionenenergie E_{ION} zunimmt. Das ist verwunderlich, denn mit steigender Ionenenergie könnte effektiv mehr Wasserstoff von der Oberfläche entfernt werden. Deshalb sollte eine Abnahme von C_H (und damit auch von E_{O3}) bei steigendem U_s erfolgen, was aber nicht der Fall ist (siehe auch Abbildung 3.8.). Ähnliche Beobachtungen wurden von Drevillon und Toulemonde [Drevillon & Toulemonde 85] gemacht, die bei Erhöhung der Ionenenergie durch eine an ein anodisches PECVD-System angelegte Bias-Spannung ebenfalls eine Zunahme des Wasserstoffgehaltes beobachteten. Die Autoren erklären dies mit dem erhöhten Einbau wasserstoffreicher positiver Ionen in die aufwachsende Schicht. Ihre Interpretation erscheint jedoch unwahrscheinlich, da auch die auf der Oberfläche eingebauten positiven Ionen den gleichen H-Abstraktionsmechanismen unterliegen, wie die neutralen Radikale. In Anlehnung an Ergebnisse von Hishikawa und Mitarbeitern [Hishikawa et al. 93], die eine Zunahme von C_H bei steigendem r beobachteten, ergibt sich die Vermutung, daß die Zunahme von C_H bei steigendem U_s wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden kann, daß Wasserstoff im Volumen infolge der hohen Depositionsrates ‘getrappt’ wird.

3.3. Optische Bandlücke

Der Abstand zwischen Leitungs- und Valenzbandkante, die optische Bandlücke, ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Halbleitern. Üblicherweise wird in amorphen Halbleitern die sogenannte Tauc-Bandlücke E_{Tauc} als optische Bandlücke angenommen. Diese erhält man durch Extrapolation von $(\alpha E)^{1/2}$ nach $h\nu(\alpha=0)$ [Tauc et al. 66]. In der hier vorgestellten Arbeit wurde E_{03} , die Energie, bei der die Absorptionskonstante $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ist, als Maß für die optische Bandlücke genommen. Dieses etwas ungewöhnliche Vorgehen begründet sich darin, daß das zur Bestimmung der Absorption ausgewertete PDS-Signal bei den hier untersuchten a-Si:H Schichten teilweise bereits bei Werten um $\alpha = 10^{3,5} \text{ cm}^{-1}$ in eine Sättigung überging, so daß die Extrapolation von $(\alpha E)^{1/2}$ nach $h\nu(\alpha=0)$ mit einem großen Fehler behaftet

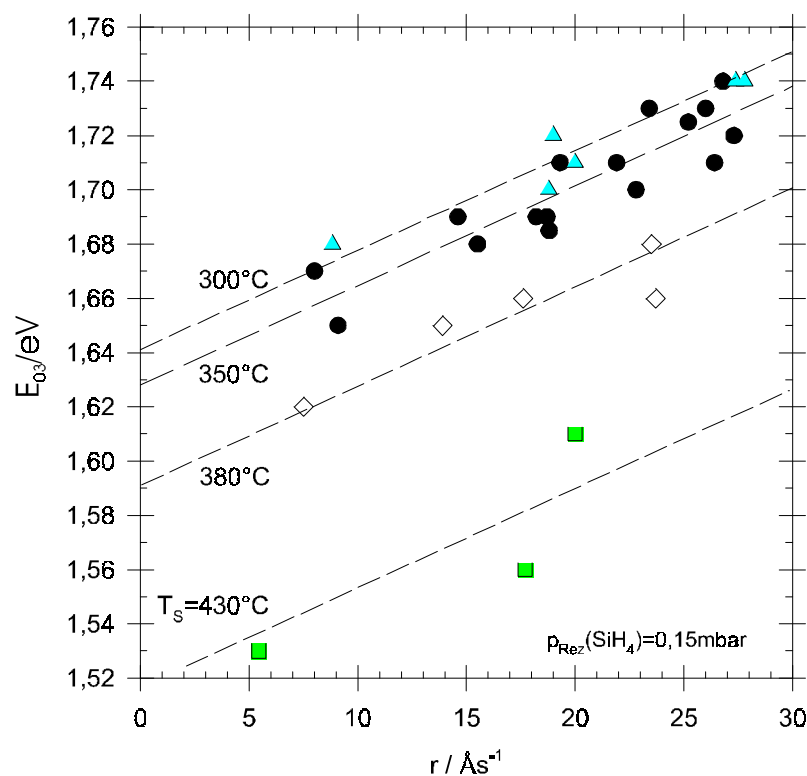


Abbildung 3.8.: Die Bandlücke E_{03} in Abhängigkeit von der Depositionsrate r . Parameter ist die Substrattemperatur T_s . Die gestrichelten Geraden entstanden durch lineare Regression der Messpunkte für $T_s = 350^\circ\text{C}$ und anschließende Parallelverschiebung für die anderen T_s .

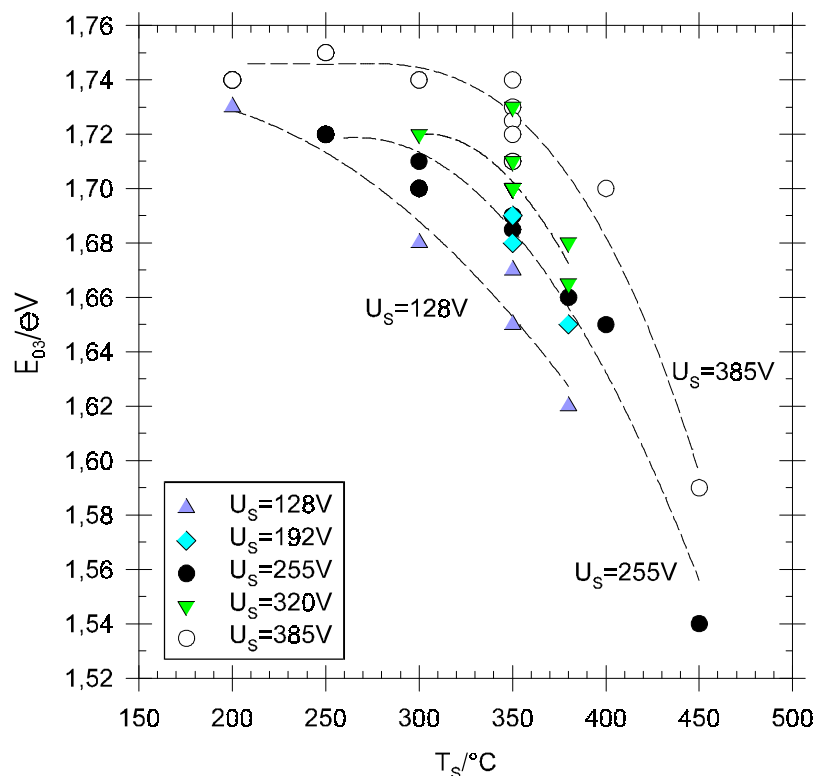


Abbildung 3.9.: Die optische Bandlücke E_{03} über der Substrattemperatur T_s . Parameter der Kurven ist die Sheath-Spannung U_s .

gewesen wäre. Die Bestimmung von E_{03} hingegen konnte mit hoher Reproduzierbarkeit und Genauigkeit für alle a-Si:H Schichten mit Schichtdicken unter 10 μm erfolgen. Das Tauc-Gap E_{Tauc} ist etwas größer als E_{03} . Für die hier vorgestellten Filme gilt etwa $E_{\text{Tauc}} - E_{03} \approx 0,15 \text{ eV}$. Allgemein gilt für a-Si:H: $E_{03} < E_{\text{Tauc}} \leq E_{03,5}$ [Lenski 96].

Bei Erhöhung der Depositionsrates r (Abbildung 3.8.) zeigt sich eine deutliche Zunahme von E_{03} für a-Si:H-Schichten, die bei gleicher Substrattemperatur T_s hergestellt wurden. Für alle Substrattemperaturen beobachtet man eine vergleichbare Zunahme von E_{03} nämlich etwa $4 \text{ meV}/\text{\AA s}^{-1}$. Ähnliche Ergebnisse zeigen Untersuchungen von Hishikawa und Mitarbeitern [Hishikawa et al. 93] an anodisch deponierten a-Si:H bei Depositionsrates unter 3 \AA/s . Im Gegensatz dazu zeigen Messungen, die von Dixit und Mitarbeitern [Dixit et al. 95] ebenfalls an herkömmlich abgeschiedenen a-Si:H Schichten gemacht wurden, keinen Einfluß der Depositionsrates im Bereich von 1,6 bis 10 \AA/s auf das optische Gap.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur T_s bei konstanter Sheath-Spannung U_s führt zu einer Abnahme von E_{03} (Abbildung 3.9.). Dieses Verhalten steht im Zusammenhang mit der Abnahme des Wasserstoffgehaltes mit steigender Substrattemperatur (vgl. Abbildung 3.6.). Betrachten wir deshalb die optische Bandlücke E_{03} einiger kathodisch abgeschiedener a-Si:H

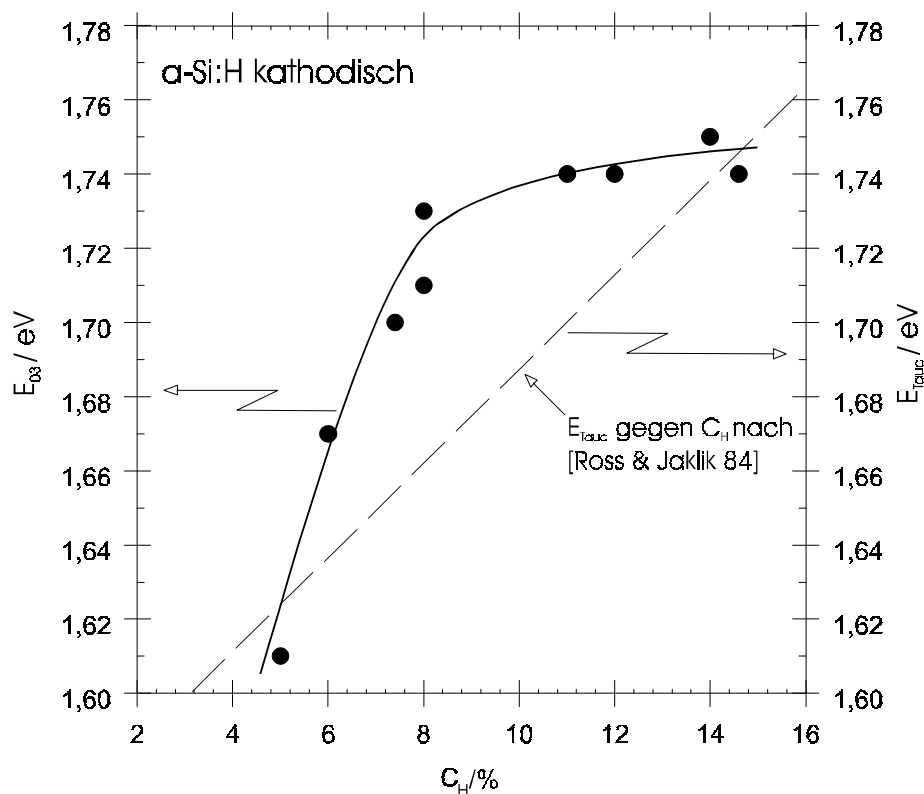


Abbildung 3.10.: Die optische Bandlücke E_{03} als Funktion des Wasserstoffgehalts C_H . Die durchgezogene Kurve veranschaulicht den Verlauf der Meßwerte, die gestrichelte Gerade stellt die von [Ross & Jaklik 84] gefundene Abhängigkeit des Tauc-Gaps E_{Tauc} von C_H dar..

Schichten (Proben 87 bis 96) als Funktion des Wasserstoffgehaltes C_H . Wie man Abbildung 3.10. entnehmen kann, ergibt sich eine Zunahme von E_{03} mit steigendem C_H . Die durchgezogene Kurve veranschaulicht den Verlauf der Meßwerte. Man sieht einen steilen Anstieg von E_{03} bis zu $C_H \approx 8\%$, der danach schwächer wird und bei etwa 12% in eine Sättigung übergeht. Ähnliche Beobachtungen wurden von Li und Mitarbeitern [Li et al. 92] gemacht, die bei einer Erhöhung des Wasserstoffgehaltes von 9,2% auf 11,6% durch Posthydrogenierung von a-Si:H nur eine Änderung der Tauc-Bandlücke E_{Tauc} von 1,76 auf 1,78 eV fanden. Die hier vorgestellten Untersuchungen können im Einklang mit dem Ergebnis von [Li et al. 92] dahingehend interpretiert werden, daß bei einem Wasserstoff-Gehalt der kathodischen Schichten über 12% der Wasserstoff nicht mehr zur Relaxation des Netzwerkes und so zu einer Verringerung der Unordnung in dem amorphen Netzwerk benötigt wird, sondern in einer anderen Konfiguration eingebaut wird. Vorstellbar wären hierbei der Einbau in Wasserstoff-Clustern oder auf Zwischengitterplätzen. Ross und Jaklik fanden für anodisch deponiertes a-Si:H eine lineare Zunahme von E_{Tauc} mit steigendem C_H . Experimente zur thermischen Wasserstoff-Effusion aus a-Si:H ($T_S = 250^\circ\text{C}$) und der späteren Rehydrogenierung von Tsuo und Mitarbeitern führten zum

gleichen Ergebnis [Tsuo et al. 87]. In Abbildung 3.10. wurde auch diese Abhängigkeit dargestellt (gestrichelte Gerade). Ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zeigten Untersuchungen die von Hishikawa und Mitarbeitern [Hishikawa et al. 93] an bei T_s zwischen 50°C und 270°C deponiertem anodischem a-Si:H. Die Ergebnisse für die kathodisch deponierten Schichten weichen deutlich davon ab. Der Grund dafür ist noch unbekannt.

3.4. Urbach-Energie

Die Urbach-Energie E_0 gibt mit guter Genauigkeit die charakteristische Energie des exponentiellen Ausläufers der Zustandsdichte des Valenzbandes wieder. Experimentell wurde sie aus der reziproken logarithmischen Steigung des mit CPM ermittelten Absorptionsspektrums im Bereich des Urbach-Ausläufers bestimmt (vgl. Kapitel 2.4.2.). Ausgehend von der Vorstellung, daß die elektronischen Zustände in den Bandausläufern amorpher Halbleiter von Weak Bonds gebildet werden, ergibt sich eine direkte Verknüpfung von E_0 mit der Struktur des amorphen Netzwerks [z.B. Stutzmann 89; Street & Winer 89; Winer 90; Street 91]

In Abbildung 3.11. ist die Urbach-Energie kathodisch abgeschiedener a-Si:H Schichten gegen die Substrattemperatur T_s aufgetragen. In dieser Abbildung ist auch die nach theoretischen

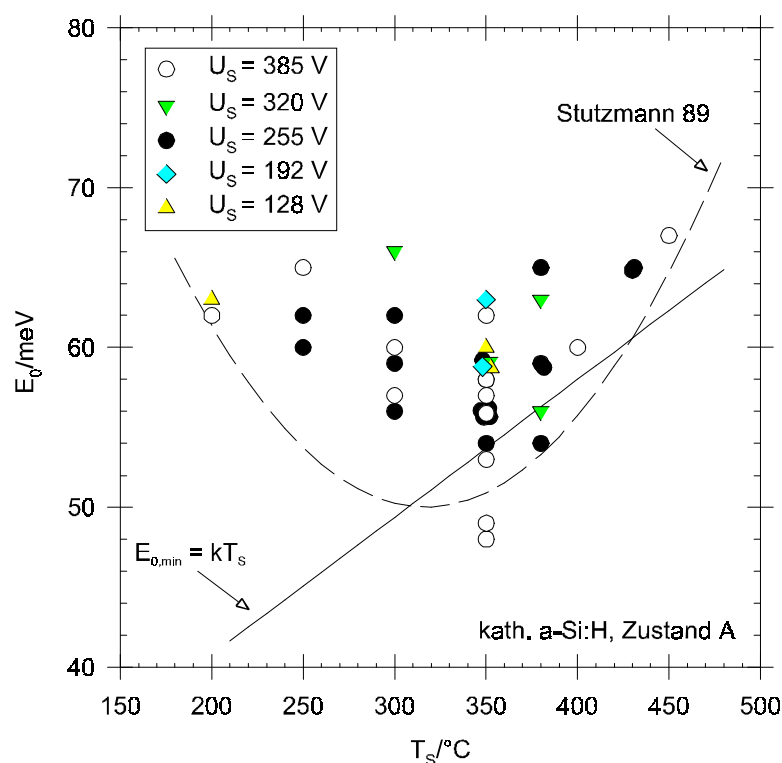


Abbildung 3.11.: Die Urbach-Energie E_0 als Maß für die Steigung des Valenzband-Tails in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s . Parameter ist die Sheath-Spannung U_s . Die gestrichelte Kurve zeigt einen empirischen Zusammenhang, der von Stutzmann ermittelt wurde. Die durchgezogene Gerade beschreibt die durch die thermische Unordnung bestimmte minimale Urbach-Energie $E_{0,min} = kT_s$ [Stutzmann 89].

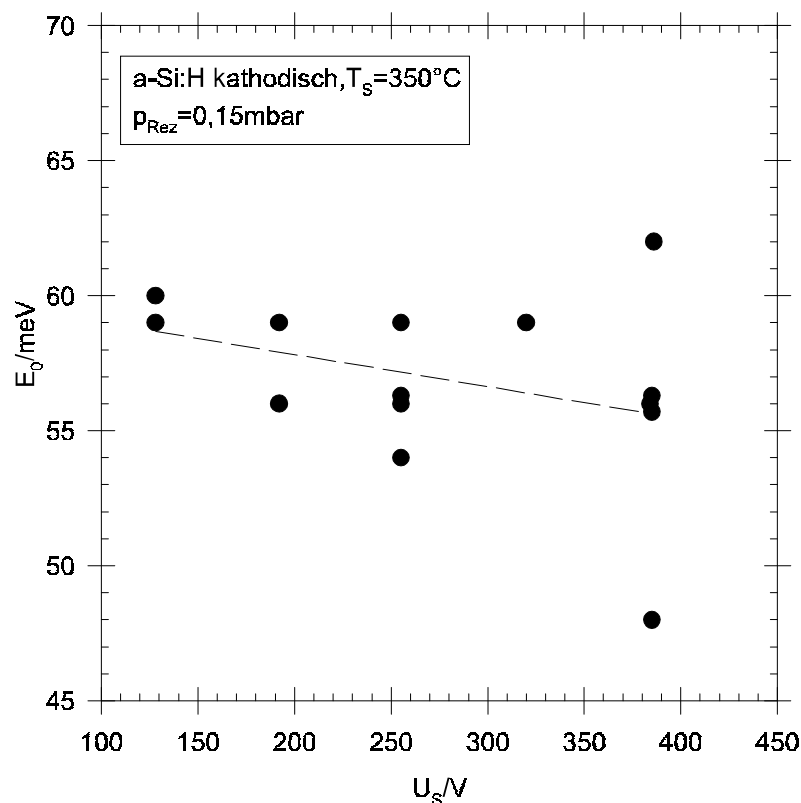


Abbildung 3.12.: Die Urbach-Energie E_0 gegen die Sheath-Spannung U_s . Die gestrichelte Gerade wurde mit linearer Regression aus den Meßwerten ermittelt.

Vorstellungen durch die thermische Unordnung bestimmte minimale Urbach-Energie $E_{0,\min} = kT_s$ (durchgezogene Gerade) sowie ein von Stutzmann [Stutzmann 89] empirisch ermittelter Zusammenhang dargestellt (gestrichelte Kurve). Er wurde für unterschiedlichste a-Si:H Filme unabhängig vom Depositionsverfahren gefunden und repräsentiert den für die jeweilige Substrattemperatur gefundenen niedrigsten E_0 -Wert. Werte oberhalb der gestrichelten Kurve in Abbildung 3.11. werden von Stutzmann ebenfalls gefunden. In der Tendenz zeigen auch die hier gefunden minimalen E_0 -Werte der kathodisch deponierten a-Si:H Schichten den von Stutzmann berichteten Verlauf, wobei die minimalen E_0 bei einer Substrattemperatur von $T_s \approx 350^\circ\text{C}$ liegen, etwas höher als das von Stutzmann gefundene Minimum bei $T_s \approx 320^\circ\text{C}$.

Die Abhängigkeit der Urbach-Energie von der Sheath-Spannung U_s ist in Abbildung 3.12. dargestellt. Aufgrund der starken Streuung der Meßwerte kann keine klare Korrelation zwischen E_0 und U_s gefunden werden. Die Streuung ist dadurch bedingt, daß unter nominell gleichen Bedingungen hergestellte Proben etwas unterschiedliche Eigenschaften haben. Interessant hierbei ist, daß diese Unterschiede mit steigendem U_s zunehmen. Es ist denkbar, daß dieses Verhalten durch Instabilitäten im Plasma bedingt ist. Dabei könnten trotz gleichen Druckes und gleicher HF-Spannung U_0 leicht unterschiedliche Potentialverteilungen oder Radikal- und

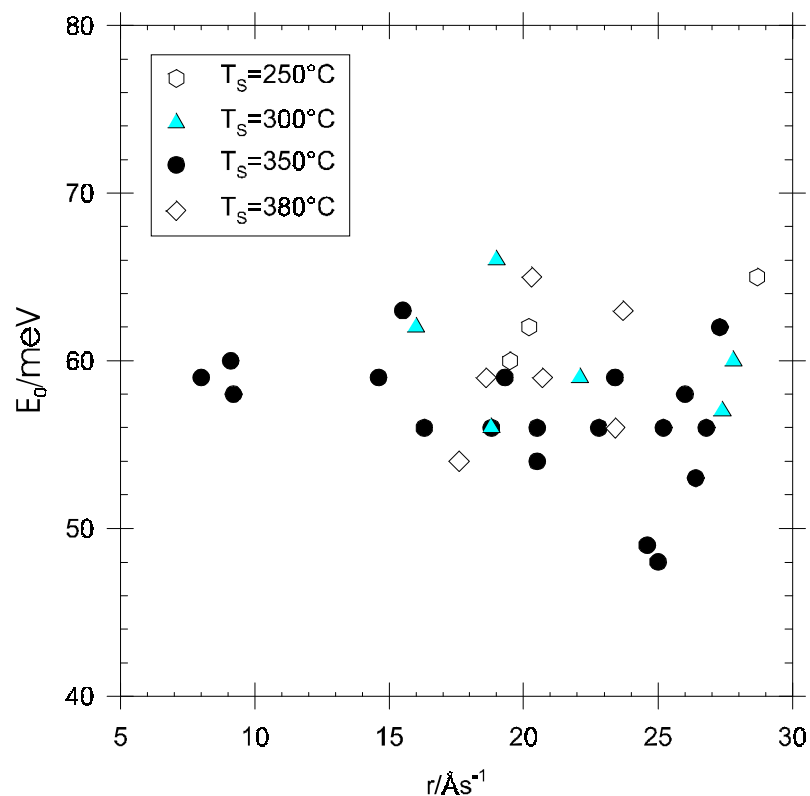


Abbildung 3.13.: Die Urbach-Energie E_0 für kathodisch deponiertes a-Si:H über der Depositionsrate r . Eine eindeutige Korrelation zwischen beiden Größen ist nicht festzustellen. Anodisch deponiertes a-Si:H zeigt typisch ein E_0 unter 50 meV bei Depositionsraten unter 3 Å/s.

Ionendichten ausgebildet werden. Auch die Streuung der Depositionsrate in den Abbildungen 3.1. und 3.3. könnte durch solche Instabilitäten im Plasma hervorgerufen sein. Kann aufgrund starker Streuung der Messergebnisse keine allgemein gültige Korrelation gefunden werden, so erscheint es sinnvoll, das Verhalten der besten Proben zu betrachten, d.h. der Proben den geringsten E_0 . In den Abbildungen 3.12. und 3.13. sind für diese Proben klare Tendenzen zu erkennen: Mit wachsender Sheath-Spannung U_s (und deshalb auch steigender Depositionsrate r) nimmt E_0 ab. Ähnliche Ergebnisse wie in Abbildung 3.13. zeigen sich auch an von Ganguly und Matsuda [Ganguly & Matsuda 92] bei Substrattemperaturen bis zu $T_s = 450^\circ\text{C}$ deponiertem anodischen a-Si:H. Diese Autoren finden bei Erhöhung der Depositionsrate von 0,2 Å/s auf 8 Å/s eine Abnahme der Urbach-Energie von 63 meV auf Werte um 50 meV. Bei den von Dixit und Mitarbeitern [Dixit et al. 95] untersuchten anodischen Schichten ($T_s = 300^\circ\text{C}$) zeigt sich dagegen ein anderes Verhalten. Ihren Absorptionsspektren kann entnommen werden, daß bei Zunahme der Depositionsrate von 1,6 Å/s auf 10 Å/s auch E_0 anwächst.

3.5. Defektdichte

Die wichtigste Kenngröße für Schichten aus amorphem Silizium ist die Defektdichte N_D . Sie beschreibt die Dichte von Zuständen tief in der Bandlücke, von denen angenommen wird, daß sie durch Dangling Bonds bedingt sind.

Die Defektdichte N_D kathodisch deponierter a-Si:H Schichten als Funktion der Substrattemperatur T_s ist für zwei verschiedene Sheath-Spannungen U_s in Abbildung 3.14. aufgetragen. Man erkennt, daß minimale N_D -Werte bei Substrattemperaturen um $T_s = 350^\circ\text{C}$ auftreten, und daß N_D ober- und unterhalb von $T_s = 350^\circ\text{C}$ deutlich zunimmt. Ein solches U-förmiges Verhalten wurde sowohl von Winer [Winer 90] als auch von Ganguly und Matsuda [Ganguly & Matsuda 93a] beobachtet. Abbildung 3.15. zeigt die Auftragung der Defektdichte N_D kathodischer Schichten gegen die Sheath-Spannung U_s für zwei Substrattemperaturen T_s .

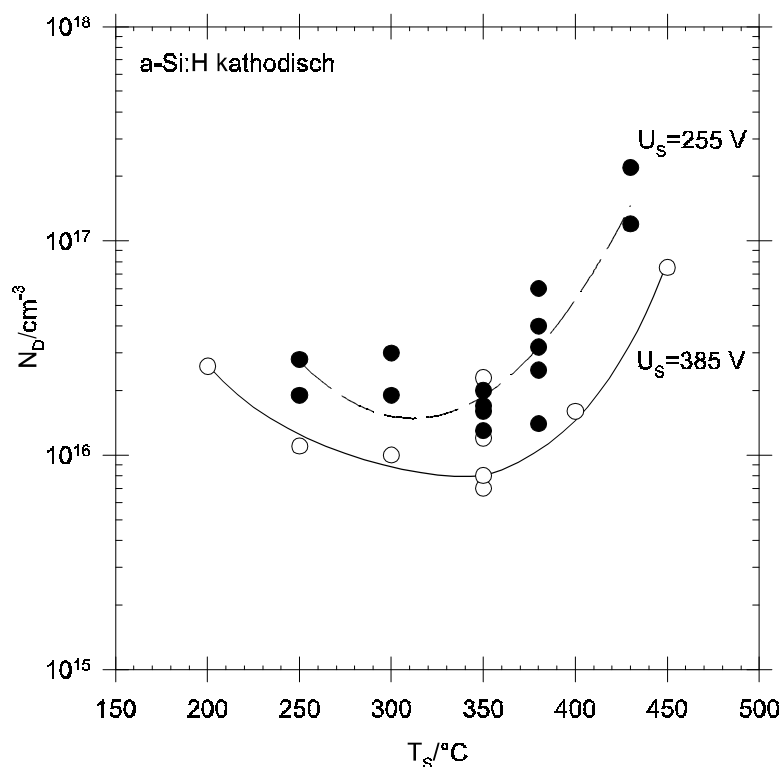


Abbildung 3.14.: Die Defektdichte N_D für zwei bei unterschiedlichen U_s kathodisch deponierten a-Si:H Schichten als Funktion der Substrattemperatur T_s . Die Kurven dienen zur Veranschaulichung des Verlaufs der Meßwerte.

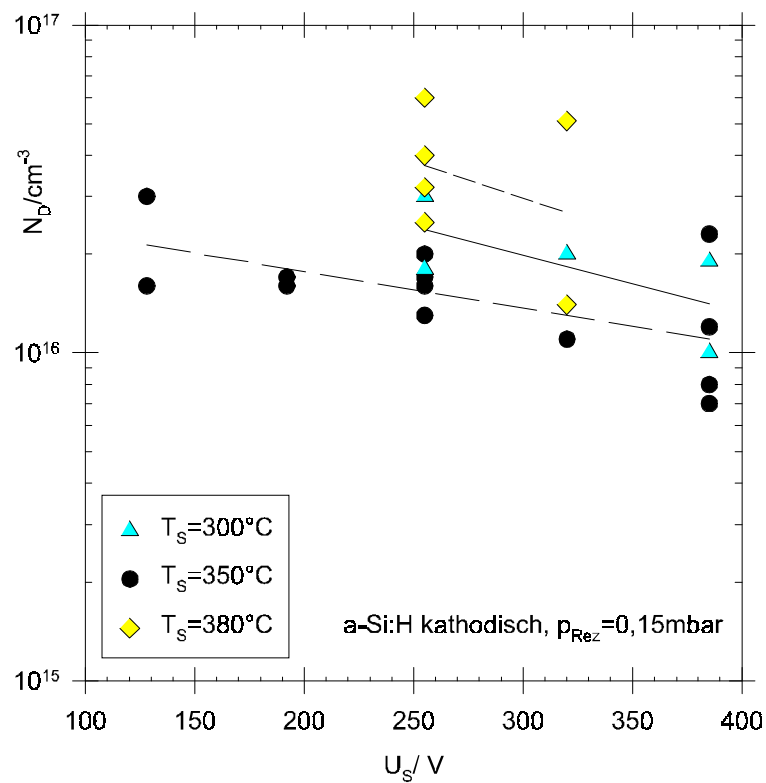


Abbildung 3.15.: Die Defektdichte N_D gegen die Sheath-Spannung U_s für drei unterschiedliche Substrattemperaturen T_s . Die Geraden ergeben sich aus linearer Regression der Meßwerte.

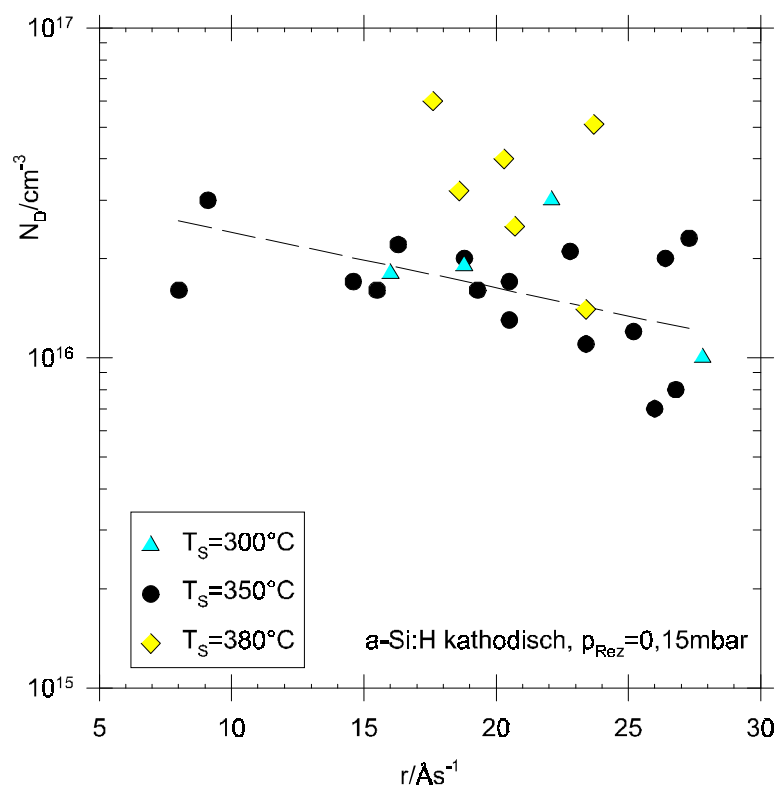


Abbildung 3.16.: Die Defektdichte N_D gegen die Depositionsrate r für drei Substrattemperaturen T_s . Die Gerade ergibt sich aus linearer Regression der Meßwerte für $T_s = 350^\circ\text{C}$.

Man

sieht eine leichte Abnahme von N_D bei Zunahme von U_s . Ein solches Ergebnis weist auf einen positiven Einfluß des Ionenbombardements auf das Schichtwachstum bei hohen Depositionsraten hin. Da nach Abbildung 3.3. die Depositionsrate r nahezu proportional zu U_s verläuft, fällt N_D auch mit wachsendem r etwas ab (Abbildung 3.16.).

3.6. $\eta\mu\tau$ -Produkt der Elektronen

Das effektive $\eta\mu\tau$ -Produkt der Elektronen wird oft, wie die Defektdichte N_D , als ein Maß für die Qualität von a-Si:H Schichten angesehen. In den untersuchten kathodisch deponierten a-Si:H Schichten zeigt $\eta\mu\tau$ keine Korrelation mit der Substrattemperatur T_S (ohne Abbildung). Es ist jedoch eine gewisse Abhängigkeit von der Sheath-Spannung U_S und der Depositionsrate r zu erkennen. In Abbildung 3.17. findet sich die Auftragung von $\eta\mu\tau$ gegen die Depositionsrate r . Es zeigt sich tendenziell eine Abnahme von $\eta\mu\tau$ bei Zunahme von r , die für die betrachteten drei Substrattemperaturen im gleichen Rahmen verläuft. Die gestrichelte Kurve in Abbildung 3.17. ergab sich durch Anpassung eines Polynoms 2. Ordnung an die Meßwerte für $T_S = 350^\circ\text{C}$. Der Verlauf von $\eta\mu\tau$ bei Variation der Sheath-Spannung U_S verläuft ähnlich wie in Abbildung 3.17.

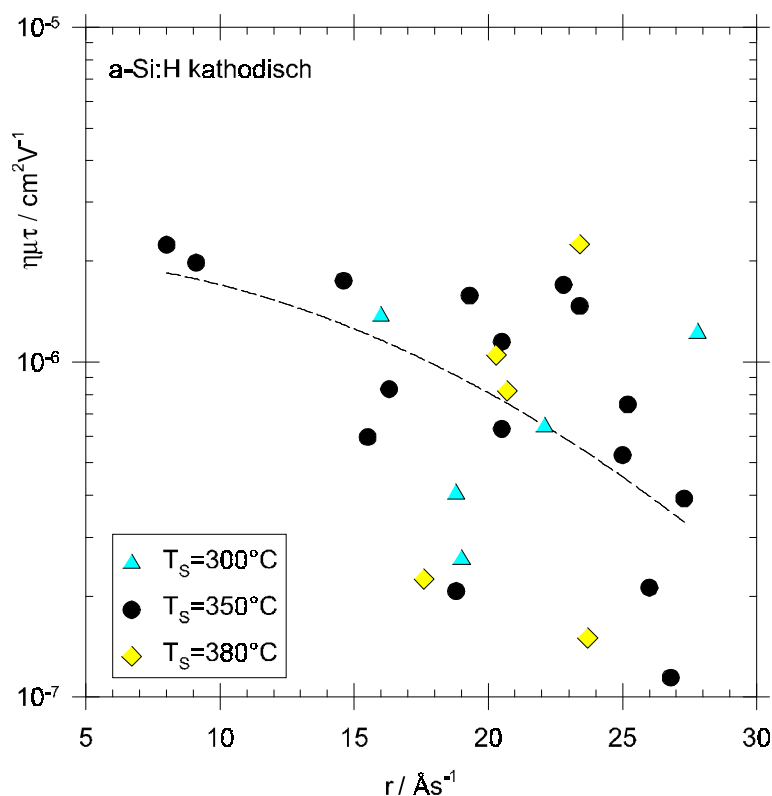


Abbildung 3.17.: $\eta\mu\tau$ als Funktion der Depositionsrate r , Parameter ist die Substrattemperatur T_S . Die gestrichelte Kurve ergibt sich aus der Anpassung eines Polynoms 2. Ordnung an die Meßwerte für $T_S = 350^\circ\text{C}$.

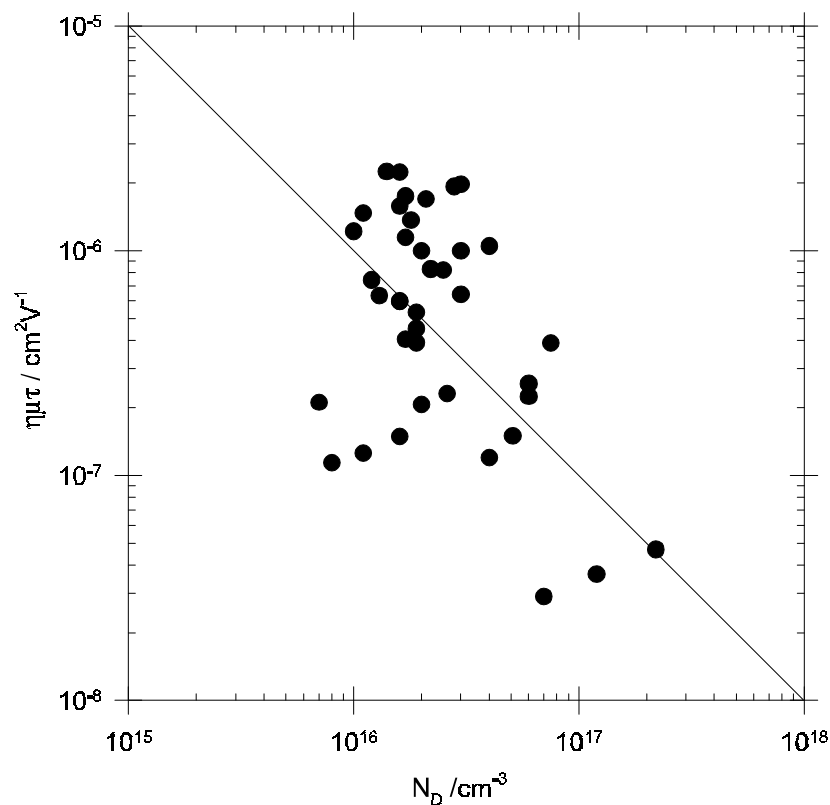


Abbildung 3.18.: $\eta\mu\tau$ als Funktion der Defektdichte N_D . Die Gerade beschreibt die reziproke Proportionalität $\eta\mu\tau \sim 1/N_D$ und dient als ‘guide to the eye’.

(ohne Abbildung), was aber nicht weiter verwunderlich ist, da U_s und r nahezu proportional sind (Abbildung 3.3.).

In Abbildung 3.18. ist $\eta\mu\tau$ als Funktion der Defektdichte N_D dargestellt. Die eingezeichnete Gerade beschreibt die reziproke Proportionalität $\eta\mu\tau \sim 1/N_D$, welche häufig angenommen wird. Der Grund dafür ist die Vermutung, daß mit Zunahme von N_D auch die Anzahl der Rekombinationszentren zunimmt und deshalb die Lebensdauer τ der Ladungsträger verringert wird [Street 91]. Die Ergebnisse folgen tendenziell der erwarteten Geraden, allerdings ist die Streuung sehr stark. Der Grund hierfür liegt darin, daß $\eta\mu\tau$ nicht nur von der Defektdichte, sondern auch vom Ladungszustand der Defekte und deshalb von der Lage der Fermi-Energie abhängt [Beyer & Hoheisel 83]. Infolge der starken Streuung in Abbildung 3.18. ist auch verständlich, warum sowohl N_D als auch $\eta\mu\tau$ mit wachsendem r abnehmen (Abbildungen 3.16. und 3.17.), obwohl nach der Geraden in Abbildung 3.18. ein gegenläufiges Verhalten zu erwarten wäre.

3.7. Degradationsuntersuchungen

Eine bedeutender Gesichtspunkt hinsichtlich der Qualität von a-Si:H-Schichten ist ihre Stabilität gegenüber intensiver Belichtung (Staebler-Wronski-Effekt, SWE, [Staebler & Wronski 77]). Um die in dieser Arbeit vorgestellten Filme dahingehend bewerten zu können, wurden an den Filmen aus kathodischer PECVD und aus HWCVD Degradationsuntersuchungen durchgeführt, und die dabei erhaltenen Ergebnisse mit denen früherer Untersuchungen zur Defektdichte und dem $\mu\tau$ -Produkt an anodisch deponiertem a-Si:H [Horn 92; Barth 93] verglichen. Zusätzlich wurde die Änderung der ambipolaren Diffusionslänge L_{amb} durch die Photodegradation für Filme aus allen drei Depositionsverfahren betrachtet. Der Zustand, in dem sich eine Probe direkt nach der Deposition befindet, wird - wie üblich - mit 'Zustand A' bezeichnet. Für mehrfache Untersuchungen einer Probe wurde dieser Zustand alternativ durch Tempern (15 min bei 180°C) erreicht. In den 'Zustand B' wurden die Proben durch eine 15-stündige beidseitige Beleuchtung mit zwei Xe-Blitzlampen gebracht (vgl. Kapitel 2.5.).

3.7.1. Defektdichte und $\eta\mu\tau$ -Produkt der Elektronen

In Abbildung 3.19. ist die Defektdichte von a-Si:H Schichten unterschiedlicher Herstellung gegen die Lage der Fermi-Energie relativ zur Leitungsbandkante (E_C-E_F) aufgetragen. Diese Auftragung wurde gewählt, weil frühere Untersuchungen [Pierz et al. 90] zeigten, daß N_D in systematischer Weise von E_C-E_F abhängt. Die Defektdichte N_D von anodisch abgeschiedenem a-Si:H in Bauelement-Qualität lag bei früheren Untersuchungen, die von Horn [Horn 92] und Barth [Barth 93] an der Universität Marburg durchgeführt wurden, durchweg im Bereich A in Abbildung 3.19. Die kathodisch abgeschiedenen a-Si:H Schichten, die bei Depositionsraten r zwischen 9,2 Å/s und 27,4 Å/s deponiert wurden, zeigen im Zustand A

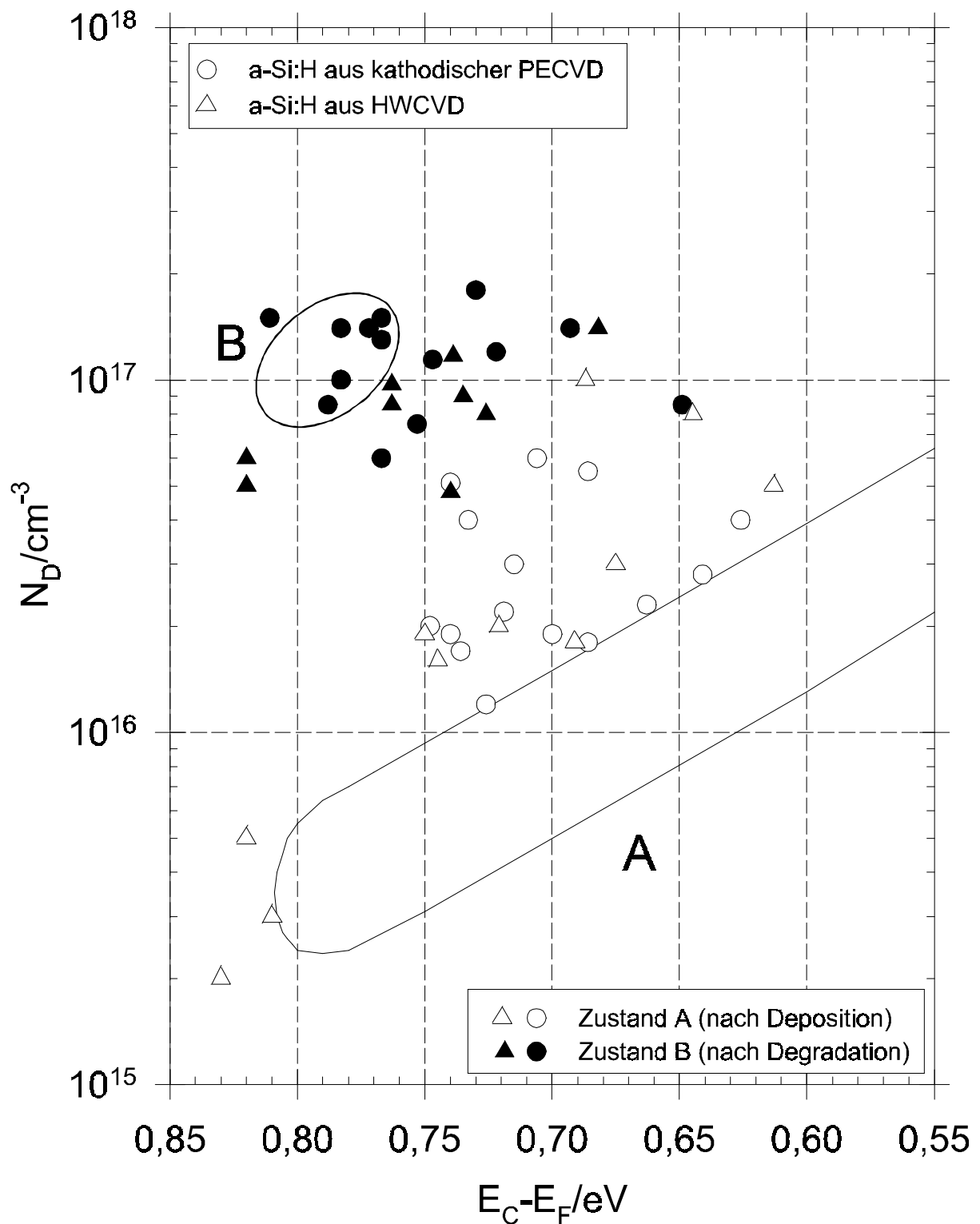


Abbildung 3.19.: Die Defektdichte N_D für a-Si:H Schichten aus kathodischer PECVD und HWCVD in Abhängigkeit von der relativen Lage der Fermi-Energie, $E_C - E_F$. Das Gebiet A bezeichnet den Bereich von anodisch deponiertem a-Si:H in Bauelement-Qualität nach der Deposition, das Gebiet B entsprechend nach der Degradation.

mehrheitlich eine Defektdichte N_D die höher ist, als die von a-Si:H aus anodischer Herstellung. Dies läßt sich auch bei den a-Si:H Schichten aus HWCVD beobachten, die bei hohen Temperaturen ($T_s = 400^\circ\text{C}$) an der Universität Stuttgart und bei noch höherer Substrattemperatur ($T_s = 500^\circ\text{C}$) bei NREL hergestellt wurden. Alle haben im Zustand A eine relativ hohe Defektdichte. Im Gegensatz dazu zeigen die drei Schichten aus HWCVD, die bei niedrigeren Temperaturen ($200^\circ\text{C} < T_s < 350^\circ\text{C}$) an der Universität Kaiserslautern hergestellt wurden im Zustand A sehr geringe N_D , die vergleichbar mit den für anodisches a-Si:H gefundenen Werten sind. Interessant erscheint, daß die Fermi-Energie dieser Schichten sehr tief und deshalb nahezu in der Mitte der Bandlücke liegt ($E_C - E_F > 0,8 \text{ eV}$).

Erstaunlich ist, daß im degradierten Zustand die kathodisch abgeschiedenen a-Si:H Schichten keine höheren Defektdichten zeigen, als die von hochwertigen a-Si:H Schichten aus herkömmlicher Herstellung (Bereich B in Abbildung 3.19.). Dies gilt auch für die Schichten aus HWCVD Abscheidung, unabhängig von ihrer Depositionstemperatur. Bei einigen dieser Proben ist N_D sogar niedriger, als bei Schichten von Bauelement-Qualität aus anodischer Abscheidung. Besonders deutlich wird das für die HWCVD-Proben aus Kaiserslautern. Aufgrund der Unsicherheit bei der absoluten Bestimmung der Defektdichten (Faktor 2 [Stutzmann 89; Will 96]), und der Tatsache, daß der Faktor für die Umrechnung von Defektabsorption α_D auf Defektdichte N_D nach Gleichung (2.9) für unterschiedlich hergestellte Schichten möglicherweise verschieden ist, sollte man dieses Ergebnis jedoch nicht überbewerten.

Auch was $E_C - E_F$ betrifft zeigen die HWCVD-Proben aus Kaiserslautern ein untypisches Verhalten. Obwohl die Defektdichte um etwa eine Größenordnung zunimmt, zeigt sich bei zwei Proben keine Veränderung der Lage der Fermi-Energie. Bei der dritten Probe nimmt $E_C - E_F$ durch die Alterung leicht ab. Das normale Verhalten bei der Degradation von a-Si:H, wie es auch von Staebler und Wronski [Staebler & Wronski 77] beobachtet wurde, ist dagegen eine Zunahme von $E_C - E_F$, das für nominell undotierte Schichten im Zustand A sogar flacher als $0,75 \text{ eV}$ ist.

Die geringsten Defektdichten N_D von kathodisch abgeschiedenem a-Si:H im Zustand B konnten an Schichten beobachtet werden, die bei Substrattemperaturen von 300°C bis 350°C mit einer Sheath-Spannung $U_s = 385 \text{ V}$ deponiert wurden. Diese zeigen im Zustand A Defektdichten unter $2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, im Zustand B werden Defektdichten zwischen $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Die genauen experimentellen Daten für die kathodisch deponierten Schichten sind in Anhang C, die für die Schichten aus anodischer PECVD in Anhang D und die für HWCVD-Proben in Anhang E im einzelnen aufgeführt.

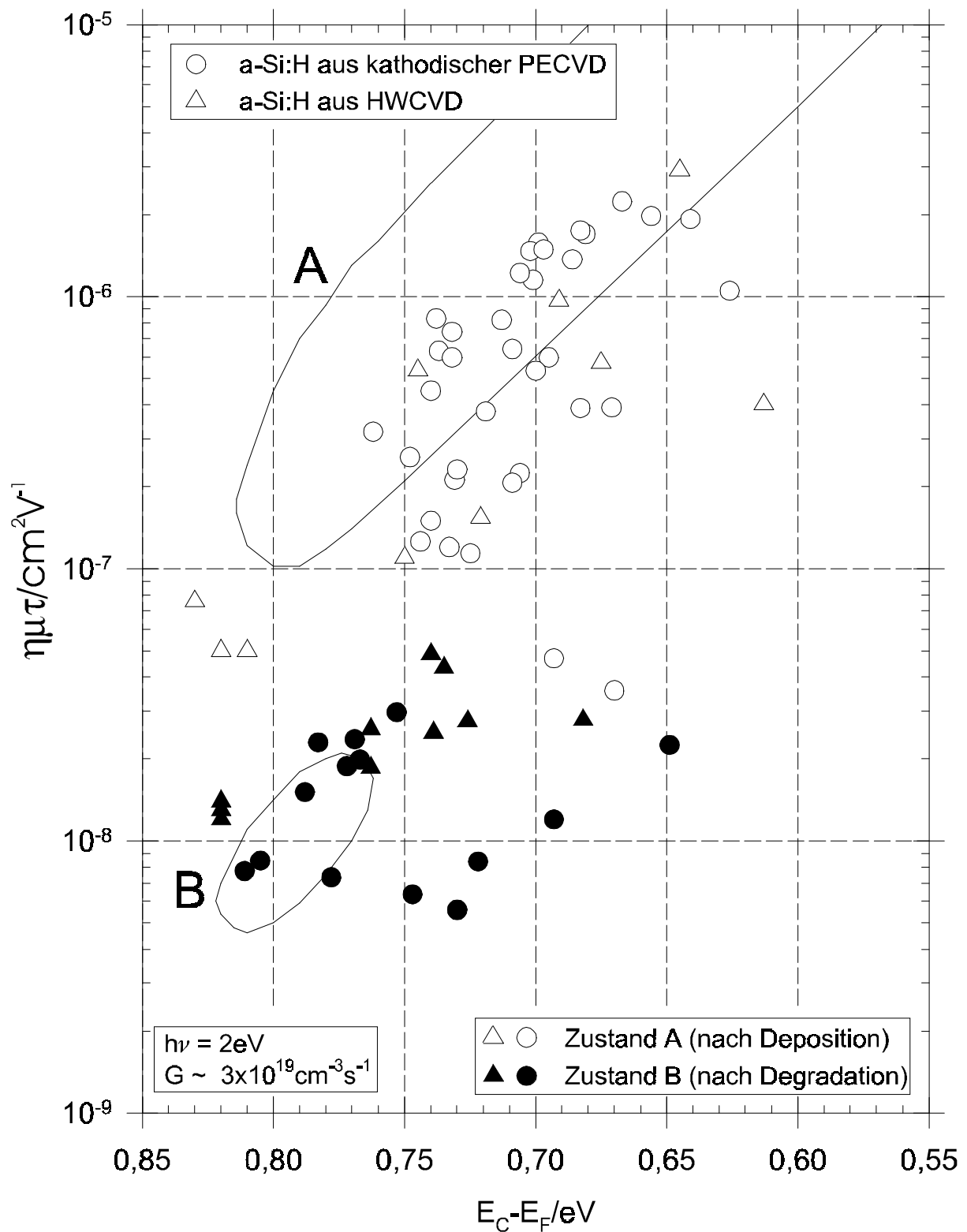


Abbildung 3.20.: Das effektive $\eta\mu\tau$ -Produkt der Elektronen für a-Si:H Schichten aus kathodischer PECVD und HWCVD in Abhängigkeit von der relativen Lage der Fermi-Energie $E_C - E_F$. Das Gebiet A bezeichnet den Bereich von anodisch deponiertem a-Si:H in Bauelement-Qualität nach der Deposition, das Gebiet B entsprechend nach der Degradation.

Auch das $\eta\mu\tau$ -Produkt zeigt in a-Si:H eine deutliche Korrelation mit der Lage Fermi-Energie E_C-E_F [Beyer & Hoheisel 83]. In Abbildung 3.20. stellen die beiden Bereiche A und B wieder das Verhalten von anodisch deponiertem a-Si:H in Bauelement-Qualität dar. Der Unterschied des $\eta\mu\tau$ -Produkts der kathodisch abgeschiedenen Schichten im Zustand A fällt im Vergleich zu den anodischen a-Si:H Schichten hierbei allerdings weniger deutlich aus als bei der Defektdichte. Auch hier zeigen die Schichten aus HWCVD bei hohen Substrattemperaturen ein ähnliches Verhalten wie die Schichten aus kathodischer Deposition. Ebenso wie bei der Defektdichte setzen die HWCVD-Schichten aus Kaiserslautern den Bereich A der anodisch deponierten Schichten zu großen E_C-E_F fort.

Im Zustand B zeigen sich - wie für die Defektdichte auch - ähnliche Eigenschaften für a-Si:H aus kathodischer und aus herkömmlicher Abscheidung (Bereich B in Abbildung 3.20.).

Auch hier ergibt sich wieder die Aufteilung der HWCVD-Filme in zwei Gruppen. Die Schichten der Universität Kaiserslautern zeigen ein sehr ähnliches Verhalten wie bei den anodisch deponierten Schichten in Bauelement-Qualität. Schichten aus kathodischer PECVD und die andere Gruppe von HWCVD-Filmen zeigen wieder ein vergleichbares Verhalten. Die HWCVD-Filme zeigen dabei tendenziell höhere Werte, als die Filme aus kathodischer PECVD. Diese sind offenbar durch die flachere Lage des Fermi-Niveaus bedingt. Alle Meßwerte rechts und unterhalb der B-Insel scheinen diesen Bereich zu flacheren Werten von E_C-E_F fortzusetzen.

3.7.2. Ambipolare Diffusionslänge

Die ambipolare Diffusionslänge L_{amb} wird als Maß für die Qualität eines Halbleiters in photovoltaischen Bauelementen, insbesondere von Solarzellen angesehen [Ritter et al. 86]. Sie wird bestimmt durch die Eigenschaften der Majoritätsladungsträger (in intrinsischem a-Si:H Elektronen) und der Minoritätsladungsträger (Löcher) im Halbleiter. In intrinsischem a-Si:H gilt $(\mu\tau)_e \gg (\mu\tau)_h$ [Spear 89], weshalb sich die ambipolare Diffusionslänge L_{amb} darstellen läßt als [Yang et al. 89]:

$$L_{amb} \approx \sqrt{\frac{2k_B T}{e} (\mu\tau)_h} \approx \sqrt{2} \cdot L_h \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet e die Elementarladung, $(\mu\tau)_h$ das Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt der Löcher und L_H ihre Diffusionslänge, d.h. die charakteristische Strecke, die ein Loch zurücklegen kann, bevor es rekombiniert.

Die Bestimmung der ambipolaren Diffusionslänge erfolgte mit Hilfe des Photocarrier-Grating Verfahrens (PCG) [Haag 95]. Dieses Verfahren wurde erstmals von Ritter und Mitarbeitern [Ritter et al. 86] eingesetzt und wird auch als Steady-State Photocarrier-Grating (SSPG) bezeichnet. Hierbei wird ein durch zwei interferierende Laserstrahlen erzeugtes periodisches Beleuchtungsmuster auf die Probe projiziert und die Leitfähigkeit der Probe in Abhängigkeit des Abstandes der Intensitätsmaxima gemessen. Daraus kann die ambipolare Diffusionslänge L_{amb} bestimmt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist [Haag 95] zu entnehmen.

In Abbildung 3.21. ist L_{amb} für drei Arten von a-Si:H Schichten in Abhängigkeit von der Lage der Fermi-Energie, E_C-E_F , dargestellt. Die HWCVD-Schichten sind die an der Universität Kaiserslautern mit niedrigen Depositionsraten deponierten Filme. Im Zustand A zeigen diese die höchsten Werte von L_{amb} , gefolgt von denen aus anodischer PECVD und schließlich den

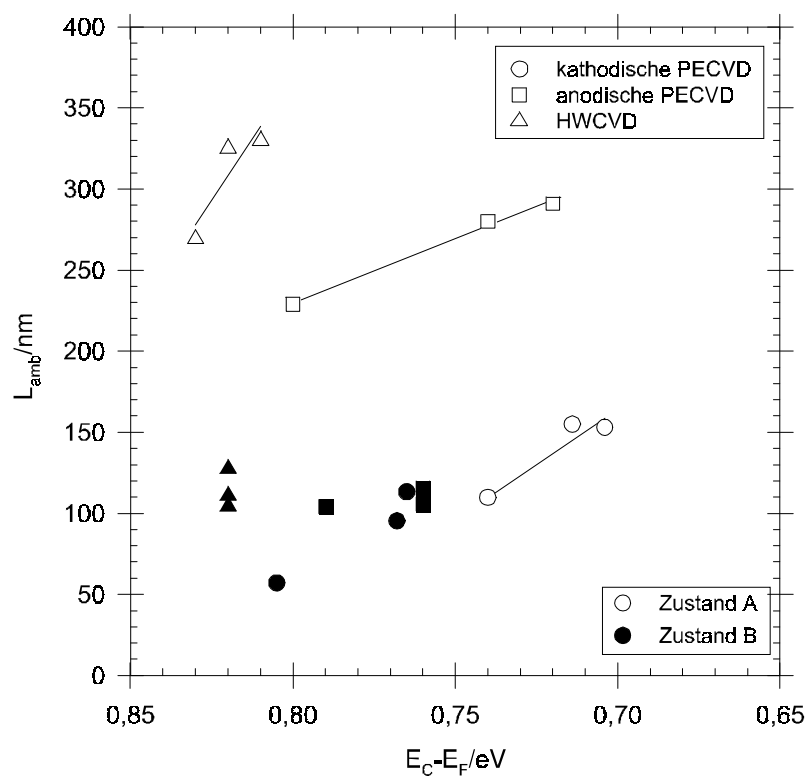


Abbildung 3.21.: Die ambipolare Diffusionslänge L_{amb} in Abhängigkeit von der relativen Lage der Fermi-Energie E_C-E_F . Während im Zustand A große Differenzen bei der Diffusionslänge beobachtet werden können, zeigen sich im Zustand B weitgehend vergleichbare L_{amb} .

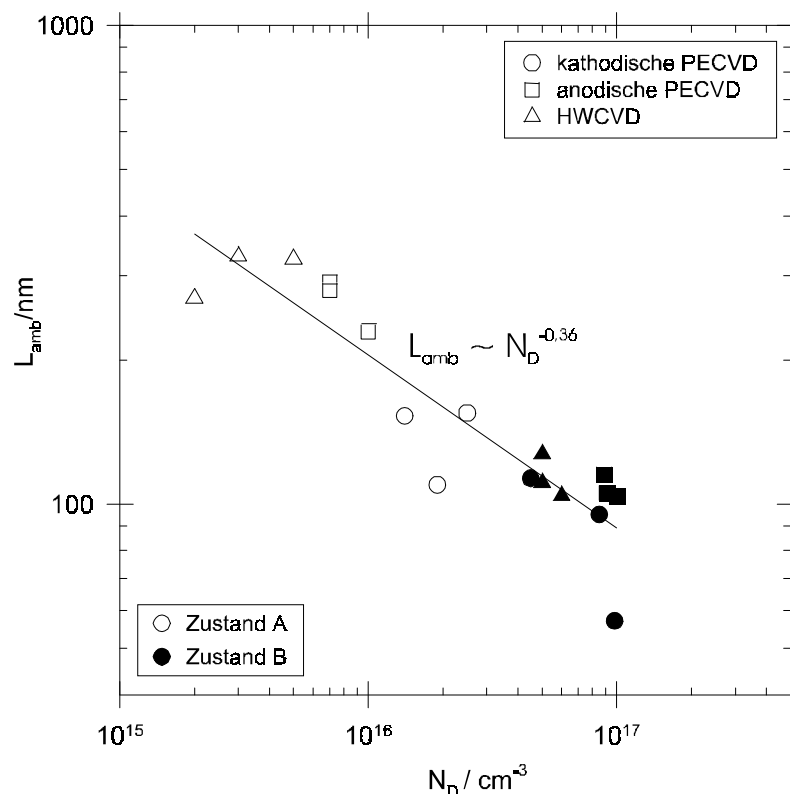


Abbildung 3.22.: Die ambipolare Diffusionslänge L_{amb} im Zustand A und B für α -Si:H Schichten aus unterschiedlichen Depositionsverfahren als Funktion der Defektdichte N_D . Die Gerade ergibt sich aus der linearen Regression der Meßwerte.

kathodischen Schichten [Haag 95]. Im Zustand B zeigen sich für Schichten aus allen drei Depositionsverfahren im wesentlichen vergleichbare Diffusionslängen um 100 nm, lediglich ein kathodischer Film zeigt eine deutlich geringere Diffusionslänge. In Abbildung 3.22. wurde L_{amb} für die Zustände A und B als Funktion der Defektdichte N_D aufgetragen. Man sieht, daß L_{amb} und N_D gut miteinander korreliert sind. Aus der linearen Regression der Werte (durchgezogene Gerade in Abbildung 3.22.) ergibt sich $L_{amb} \sim N_D^{-0.36}$. Die exakten Diffusionslängen sind dem Anhang F zu entnehmen, die Defektdichten und Fermi-Energien der kathodisch deponierten Schichten finden sich in Anhang C, die der anodischen Schichten in Anhang D, die Daten der HWCVD-Schichten sind in Anhang E aufgeführt.

4. Diskussion

Die in dieser Arbeit vorgestellten intrinsischen a-Si:H Schichten wurden mit PECVD aus unverdünntem SiH_4 abgeschieden. Dabei wurden gezielt ungewöhnliche Depositionsparameter gewählt, die weit von den üblicherweise bei der ‘sanften’ PECVD von a-Si:H benutzen Parametern entfernt waren. Der Schwerpunkt lag dabei auf hohen Depositionsraten bei Substrattemperaturen hauptsächlich oberhalb von 250°C . Die wichtigsten Ergebnisse, die hier diskutiert werden sollen, sind:

▣ Durch die Änderung der Elektrodenkonfiguration eines Diodenreaktors konnten bei kathodischer Konfiguration a-Si:H Filme mit ungewöhnlich hohen Depositionsraten (bis zu 31 Å/s) abgeschieden werden (Abbildung 3.1.). Die Erhöhung der Depositionsrate im Vergleich zu anodischer Konfiguration beträgt etwa einen Faktor 10.

▣ Die Urbach-Energie E_0 , die mit der Dichte der schwachen Bindungen des a-Si:H-Netzwerkes in Verbindung gebracht wird, zeigt keine systematische Abhängigkeit von den Depositionsparametern (Abbildung 3.11. - 3.13.). Die minimalen Werte von E_0 zeigen jedoch in der Tendenz die von Stutzmann [Stutzmann 89] berichtete U-förmige Abhängigkeit von T_s (Abbildung 3.11.). Diese wird auch bei der Defektdichte N_D beobachtet (Abbildung 3.14.).

▣ Die besten Probeneigenschaften für a-Si:H aus kathodischer PECVD ergaben sich bei hohen Raten ($r > 20 \text{ Å/s}$) und hohen Temperaturen ($T_s \approx 350^\circ\text{C}$). Diese Schichten zeigen im Zustand A (nach der Herstellung) etwas höhere Defektdichten N_D und geringere ambipolare Diffusionslängen L_{amb} als Filme aus anodischer PECVD oder HWCVD. Degradationsuntersuchungen ergaben aber vergleichbare Eigenschaften der Schichten aus allen drei Verfahren im Zustand B (Abbildung 3.19. - 3.22.).

Für das Verständnis dieser Ergebnisse ist der Wachstumsprozeß der a-Si:H Schichten von großer Bedeutung. Bevor eine Diskussion der Ergebnisse im Detail erfolgt, werden deshalb zunächst die wichtigsten in der Literatur veröffentlichten Vorstellungen über das Schichtwachstum zusammengefaßt.

4.1. Mikroskopische Vorstellungen zu Filmwachstum und Defektbildung

Bereits in Kapitel 2.1. wurden die Vorgänge im Plasma des PECVD-Prozesses diskutiert. An dieser Stelle sollen nun die das Schichtwachstum bestimmenden Reaktionen aufgezeigt werden. Wie in Kapitel 2.1. dargestellt wurde, sind bei Abscheidung von a-Si:H aus einem Silan-Plasma die für das Schichtwachstum entscheidenden Fragmente neutrale Radikale. Als hauptsächlich für das Wachstum verantwortliches Radikal wird das Silyl-Radikal (SiH_3) angesehen [Gallagher 88; Street 91; Abelson 93; Ganguly & Matsuda 93].

Zur Beschreibung der mikroskopischen Vorgänge des Wachstums, ausgehend von SiH_3 als entscheidendem Schichtvorläufer, werden an dieser Stelle zwei Modelle vorgestellt: das Oberflächen-Diffusions-Modell [Ganguly & Matsuda 93; 93a] sowie Überlegungen zum Wachstum durch Gleichgewichtreaktionen [Winer 90]. Letztere wurden durch eine von Street [Street 91] vorgeschlagene Wachstumsvorstellung erweitert, bei welcher ein chemisches Gleichgewicht des Wasserstoffs in Plasma und Film angenommen wird.

4.1.1. Das Oberflächen-Diffusions-Modell

Ein kinetisches Modell des Wachstums durch Oberflächenreaktionen (im folgenden bezeichnet als Oberflächen-Diffusions-Modell) wurde von Ganguly und Matsuda [Ganguly & Matsuda 93; 93a] in Anlehnung an Ergebnisse von Gallagher und Mitarbeitern [Robertson &

Gallagher 86; Gallagher et al. 90] und Perrin und Mitarbeitern [Perrin et al. 89; Matsuda et al. 90] vorgestellt. Schichtvorläufer sind die in der Gasphase gebildeten Radikale, welche mit thermischer Geschwindigkeit auf die das Plasma umgebenden Flächen auftreffen, und dort reflektiert werden oder sich dort nach Maßgabe ihrer Oberflächenreaktionswahrscheinlichkeit β niederschlagen, also physisorbiert werden. Danach können sie entsprechend ihrem Diffusionskoeffizienten D_s auf der Oberfläche diffundieren und nach einer Reaktion mit Oberflächenmolekülen entweder als stabile Moleküle in die Gasphase desorbieren (Rekombinationswahrscheinlichkeit γ) oder in die Schicht eingebaut werden. Für den Diffusionskoeffizienten D_s gilt [Ganguly und Matsuda 93]:

$$D_s = D_{s0} \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right) \quad (4.1)$$

Die Aktivierungsenergie E_s beträgt zwischen 0,2 und 0,3 eV. Über den Vorfaktor D_{s0} machen die Autoren keine Aussage. Die Diffusionslänge l der Radikale ist gegeben durch:

$$l = \sqrt{2D_s\tau_s} \quad (4.2)$$

τ_s bezeichnet dabei die Verweilzeit des Schichtvorläufers auf der Oberfläche. Für eine Deposition von a-Si:H in Bauelement-Qualität muß l lang genug sein, um die Diffusion zu einem Ort zu ermöglichen, an dem ein 'optimales' Wachstum erfolgen kann. Quantitative Aussagen zu τ_s werden von [Ganguly & Matsuda 93] nicht gemacht.

Der Einbau in die aufwachsende amorphe Schicht, die Chemisorption, erfolgt nachdem die Radikale auf der Oberfläche eine freie Valenz gefunden haben, mit der sie exotherm reagieren können [Gallagher et al. 90]. Die Wahrscheinlichkeit, mit der das auftreffende Radikal zum Schichtwachstum beiträgt, ist dabei über die Inkorporationswahrscheinlichkeit s (*incorporation probability*)⁴ gegeben. Ein schematisches Konzept dieser Konkurrenzprozesse ist in Abbildung 4.1. für das Silyl-Radikal (SiH_3) gezeigt. In Kapitel 4.2.1. werden die Reaktionswahrscheinlichkeiten für kathodische Deposition eingehend betrachtet. Für optimal relaxierte und damit qualitativ hochwertige Schichten ist es wichtig, daß die zum Wachstum beitragenden Radikale eine geringe Inkorporationswahrscheinlichkeit besitzen und über eine hohe Oberflächenbeweglichkeit verfügen. Dadurch wird sichergestellt, daß das Wachstum nicht unmittelbar dort

⁴ s wird in der Literatur manchmal auch - historisch bedingt aber irreführend - mit *sticking probability* bezeichnet [Matsuda et al. 90; Perrin 91]

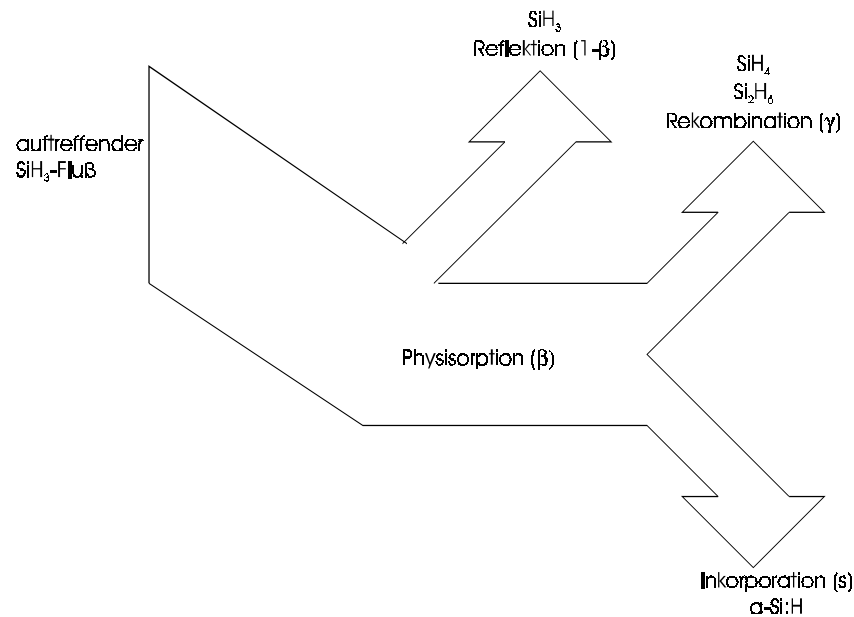
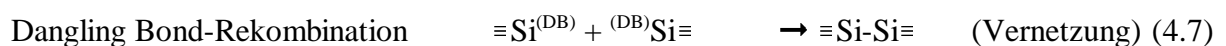
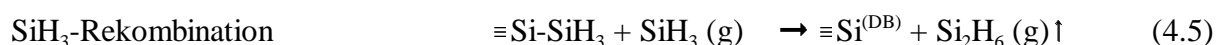
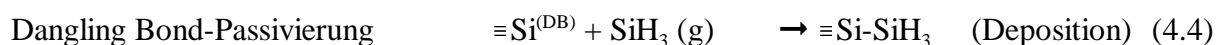


Abbildung 4.1.: Schematisches Konzept der Oberflächenreaktionsprozesse für ein Silyl-Radikal während der Deposition nach [Matsuda et al. 90]. In Klammern sind die jeweiligen Wahrscheinlichkeiten angegeben

erfolgt, wo Radikale auf die Oberfläche auftreffen, sondern nur an besonders begünstigten Stellen. Beide Bedingungen sind für das SiH_3 -Radikal erfüllt. [Tsai et al. 86]. Die Oberfläche der aufwachsenden Schicht ist während der Deposition (unter anodischen Bedingungen) nahezu vollständig mit Wasserstoff terminiert [Collins & Pawlowski 86]. Dieser muß zunächst partiell entfernt werden, um für danach auftreffende Radikale Möglichkeiten zu schaffen, Bindungen mit der bisher gewachsenen Schicht einzugehen und damit zum Wachstum beizutragen.

Die Inkorporationswahrscheinlichkeit s soll nach einer inzwischen häufig angewandten und weitgehend akzeptierten Modellvorstellung, ausgehend von SiH_3 als entscheidendem Radikal [Gallgher et al. 90; Ganguly & Matsuda 93], hauptsächlich durch die folgenden fünf Reaktionen bestimmt werden [Ganguly & Matsuda 93; 93a]:



Das Kürzel (g) bezeichnet in dieser Aufstellung in der Gasphase vorliegende Radikale, $\equiv\text{Si}$ ist ein Silizium-Atom, das an die Filmoberfläche gebunden ist, wobei mindestens eine der Bindungen eine Si-Si-Bindung ist. $\equiv\text{Si}^{(\text{DB})}$ ist entsprechend ein Si-Atom auf der Oberfläche mit einer freien Valenz (*Dangling Bond*, *DB*).

Wichtige, das Wachstum vorbereitende Reaktionen sind (4.3) und (4.6), die beide Wasserstoff von der Schichtoberfläche entfernen und so an der Oberfläche freie Bindungen (Oberflächendefekte) erzeugen. Damit ist für später auftreffende SiH_3 -Radikale die Möglichkeit gegeben, an diesen Stellen zum Wachstum beizutragen (4.4). Ab einer Substrattemperatur von 350°C erfolgt eine merkliche thermische Wasserstoff-Desorption (4.6) [Vepřek et al. 89; Ganguly & Matsuda 92; 93; 93a]. Reaktion (4.5) beschreibt in diesem Modell die zu (4.4) gegenläufige Reaktion. Sie findet nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit statt und ist deshalb für das Wachstum zunächst vernachlässigbar [Gallgher et al. 90]. Bei hinreichend hoher Oberflächenbeweglichkeit und Dichte der Dangling Bonds kann auch eine paarweise Rekombination dieser Bindungen auftreten (4.7). Dies führt im wesentlichen zur Stabilisierung der Oberfläche des Silizium-Netzwerkes (Vernetzung, *cross-linking*). Können zwei $\equiv\text{SiH}$ eine Position erreichen, die dem ungefähren Atomabstand und der Morphologie eines Si-Kristalles entspricht, so können sie direkt exotherm miteinander reagieren, wobei (4.6) und (4.7) in einem Schritt erfolgen [Lin et al. 88]. Die Reaktionen (4.6) und (4.7) sind beide thermisch aktiviert, so daß es bei hohen Depositionsraten geschehen kann, daß sie zu langsam ablaufen und so vermehrt Wasserstoff in die aufwachsende Schicht eingebunden wird [Gallagher et al. 90]. Die Raten-gleichung für die Oberflächendefektdichte N_s ergibt sich damit als [Ganguly & Matsuda 93a]:

$$\frac{dN_s}{dt} = A N_H \Theta - B N_s \Theta + C N_H^2 - D N_s^2 \quad (4.8)$$

Dabei beschreibt N_H die Dichte der Wasserstoffatome auf der Oberfläche ($\equiv\text{SiH}$) und Θ die Dichte der SiH_3 -Radikale auf der Filmoberfläche. A , B , C und D sind die Ratenkonstanten von DB-Erzeugung (4.3), DB-Passivierung (4.4), der H_2 -Desorption (4.6) und der DB-Rekombination (4.7). Die SiH_3 -Rekombination (4.5) wird hier nicht erfaßt, da sie von ihren Auswirkungen auf die Oberflächenbedeckung nicht von der DB-Erzeugung (4.3) zu trennen ist. Für Θ gilt [Ganguly & Matsuda 93a]:

$$\Theta = \beta \tau_s F_{\text{SiH}_3} \quad (4.9)$$

Hierbei bezeichnet F_{SiH_3} den Fluß der Silyl-Radikale auf die Oberfläche, β die Oberflächenreaktionswahrscheinlichkeit und τ_s die Reaktionslebensdauer der SiH_3 -Radikale, die durch die Reaktionen (4.3), (4.4) und (4.5) bestimmt wird [Ganguly & Matsuda 93a]. Die Geschwindigkeiten der jeweiligen Reaktionen bestimmen die Oberflächendefektdichte N_s , von der angenommen wird, daß sie im Laufe des Schichtwachstums in das Volumen eingebaut wird. Die Volumendefektdichte N_D ist mit N_s verknüpft durch [Ganguly & Matsuda 93]:

$$N_D = (N_s)^{\frac{3}{2}} \quad (4.10)$$

Die Depositionsrates wird von Ganguly und Matsuda als proportional zur SiH_3 -Dichte auf der Filmoberfläche, Θ , angenommen. Aufgrund der Proportionalität von Θ und F_{SiH_3} in Gleichung (4.9) ergibt sich eine direkte Abhängigkeit der Depositionsrates r von dem Dissoziationsgrad des Prozeßgases. Bei hinreichend hoher Radikal-Dichte Θ dominieren die beiden ersten Terme in Gleichung (4.8). Der dritte Term ist wichtig, wenn die Substrattemperatur hoch ist ($T_s > 350^\circ C$) und Wasserstoff thermisch desorbiert. Der vierte Term gewinnt an Bedeutung wenn Θ und r niedrig sind und eine hohe Oberflächendefektdichte N_s vorliegt. Unter Depositionsbedingungen, die üblicherweise a-Si:H in Bauelement-Qualität liefern (anodische PECVD, $T_s \approx 250^\circ C$) können der dritte und vierte Term vernachlässigt werden. Es gilt dann [Ganguly & Matsuda 93a]:

$$N_D \sim N_s = N_H \frac{A}{B} \quad (4.11)$$

In diesem Fall ist die Defektdichte N_D unabhängig von Θ und damit auch von der Depositionsrates r . Dieses Ergebnis konnte von den Autoren experimentell für den Bereich $0,2 \text{ Å/s} \leq r \leq 10 \text{ Å/s}$ bestätigt werden [Ganguly & Matsuda 93a]. Von anderen Autoren hingegen wird oft eine Zunahme von N_D für $r > 3 \text{ Å/s}$ gefunden [z.B. Babras et al. 90; Hishikawa et al. 91; 93;]. Bei höheren Substrattemperaturen kann der dritte Term aus Gleichung (4.8) größer als der erste werden, so daß näherungsweise gilt:

$$N_D \sim N_s = \frac{N_H^2 C}{\Theta B} \quad (4.12)$$

In diesem Fall nimmt N_D mit steigender Radikal-Dichte Θ und deshalb mit wachsender Depositionsrates r ab. Experimentell wurde ein solches Verhalten von Ganguly und Matsuda [Ganguly & Matsuda 93; 93a] bei Substrattemperaturen $T_s \geq 400^\circ C$ an anodisch deponiertem

a-Si:H beobachtet. Bei den in dieser Arbeit untersuchten kathodischen Schichten wird eine Abnahme von N_D mit steigendem r bereits bei $T_s \geq 300^\circ\text{C}$ beobachtet (Abbildung 3.16), die allerdings im Vergleich zu anodischen Schichten relativ schwach ist. Sie ist offenbar durch das Anwachsen der Sheath-Spannung U_s bedingt (Abbildung 3.15). Auf die möglichen mikroskopischen Ursachen wird weiter unten eingegangen.

Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Defektdichte N_D erwartet man für anodische Deposition bei niedrigen T_s ($T_s < 350^\circ\text{C}$) nach Gleichung (4.11) eine Zunahme von N_D mit steigender Abstraktions-Ratenkonstante A und eine Abnahme mit steigender Inkorporations-Ratenkonstante B . Da die Aktivierungsenergie von A geringer ist als die von B [Ganguly & Matsuda 93a], führt dies zu einer Abnahme der Defektdichte mit steigendem T_s . Für hohe Temperaturen ($T_s \geq 350^\circ\text{C}$) muß Gleichung (4.12) betrachtet werden. Hier ergibt sich eine Zunahme von N_D aufgrund der thermischen Wasserstoff-Desorption (Zunahme von C in den Gleichungen (4.8) und (4.12)). Die beiden Gleichungen (4.11) und (4.12) beschreiben demnach die Temperaturabhängigkeit von N_D über den gesamten Temperaturbereich. Dabei ergibt sich wegen des Überganges von (4.11) auf (4.12) eine U-förmige Abhängigkeit der Defektdichte von T_s . Experimentell wurde ein solches Verhalten sowohl für anodisches Material [Winer 90; Ganguly & Matsuda 93a] als auch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten kathodischen Schichten (Abbildung 3.14.) beobachtet.

Die für die kathodisch deponierten Schichten beobachtete Abhängigkeit der Defektdichte von U_s (Abbildung 3.15) zeigt, daß das Oberflächen-Diffusions-Modell für die kathodische Deposition modifiziert werden muß. Ein Grund dafür könnte darin liegen, daß durch das verstärkte Ionenbombardement eine ioneninduzierte Abstraktion von Wasserstoffatomen von der Schichtoberfläche erfolgt. Dies kann durch eine zusätzliche, von der Sheath-Spannung U_s abhängige Ratenkonstante A_K für die ioneninduzierte DB-Erzeugung ausgedrückt werden. Zudem kann durch das Ionenbombardement die Oberflächenbeweglichkeit der Schichtvorläufer erhöht werden, wodurch sich die Ratenkonstante B erhöhen sollte. Deshalb muß die Raten-gleichung (4.8) für den kathodischen Fall erweitert werden zu:

$$\frac{dN_s}{dt} = A N_H \Theta + A_K N_H F_{ION} - B_K N_s \Theta + C N_H^2 - D N_s^2 \quad (4.8K)$$

Hierbei ist B_K die aufgrund ionischer Effekte modifizierte Inkorporations-Ratenkonstante und F_{ION} der Fluß der Ionen auf die Filmoberfläche. A_K und B_K sollten wie auch F_{ION} von der Sheath-

Spannung U_s abhängen. Für niedrige Substrattemperaturen und Vernachlässigung der DB-Rekombination (letzter Term) läßt sich Gleichung (4.11) mit Hilfe von Gleichung (4.9) somit umschreiben zu:

$$N_D \sim N_S = N_H \frac{A}{B_K} \left(1 + \frac{A_K F_{ION}}{B_K \beta \tau_S F_{SiH_3}} \right) \quad (4.11K)$$

Die Zunahme der Oberflächenreaktionswahrscheinlichkeit β durch die kathodische Konfiguration (siehe Kapitel 4.2.1.) könnte in etwa durch die Abnahme der Reaktionslebensdauer τ_S der SiH_3 -Radikale kompensiert werden. Das Verhältnis von F_{ION}/F_{SiH_3} kann als konstant angenommen werden und sollte etwa 1/10 betragen [Gallagher et al. 90]. Im Vergleich zu anodischer Deposition ergibt sich so eine zunächst höhere Defektdichte, die aber mit steigendem U_s abnimmt (Abbildung 3.15) wenn B_K anwächst. Ein Grund für den letzteren Effekt könnte sein, daß die Oberflächenbeweglichkeit der physisorbierten Radikale mit wachsendem Ionenbombardement zunimmt [Perrin 91]. Dies wird im Oberflächen-Diffusionsmodell jedoch nicht berücksichtigt. Anhand von Gleichung (4.11K) läßt sich somit qualitativ erklären, warum in Abbildung 3.15. die Defektdichte N_D mit wachsender Sheath-Spannung U_s abnimmt.

Für höhere Substrattemperaturen, wenn die Wasserstoff-Abstraktion durch thermische Desorption stärker wird als die durch Ionen- bzw. Radikalreaktionen (d.h. die ersten beiden Terme in Gleichung (4.8K) können vernachlässigt werden) ergibt sich für die kathodische Deposition aus Gleichung (4.12):

$$N_D \sim N_S = \frac{N_H^2 C}{B_K \beta \tau_S F_{SiH_3}} \quad (4.12K)$$

Dies entspricht Gleichung (4.12), wobei aufgrund des größeren Nenners im Vergleich zu Gleichung (4.12) jedoch geringere Defektdichten erwartet werden. Demnach sollten kathodisch deponierte Schichten bei hohen Substrattemperaturen ($T_s \geq 350^\circ\text{C}$) geringere Defektdichten zeigen, als anodisches Material. Leider liegen hierzu keine experimentellen Ergebnisse vor, da anodisches a-Si:H nicht bei so hohen Depositionsraten abgeschieden werden kann, wie kathodisches Material.

Im Rahmen dieses kinetischen Modells für das Wachstum durch Oberflächenreaktionen wird das endgültige amorphe Netzwerk bereits auf der Oberfläche des aufwachsenden Films bestimmt. Eine spätere Relaxation des Netzwerkes und eine Diffusion von Wasserstoff im Volumen werden vernachlässigt. Diese Sichtweise ist allerdings nicht unumstritten. So erscheint

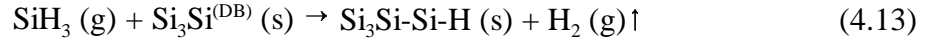
die Existenz einer wenige Atomlagen dicken Wachstumszone, die das starre amorphe Netzwerk von der Filmoberfläche trennt, nicht unvernünftig [z.B. Perrin 91]. Dort kann noch die thermisch aktivierte Vernetzung benachbarter SiH-Gruppen nach (4.6) und (4.7) unter Desorption von H_2 stattfinden [Perrin 91]. Eine Diffusion von Wasserstoff aus tieferen Atomlagen aus dem a-Si:H-Film heraus ist ebenso denkbar, wie die Implantation von atomarem Wasserstoff aus dem Plasma unter die Oberfläche [Abelson 93]. Trotzdem halten viele Autoren [z.B. Tanaka & Matsuda 87; Kushner 88; Vepřek et al. 89; Gallagher et al. 90, Ganguly & Matsuda 92, 93; Ganguly et al. 94, Maeda et al. 95] die Anordnung und den Einbau der Schichtvorläufer auf der Filmoberfläche für entscheidend für die spätere Struktur des a-Si:H-Films. Strukturelle Änderungen aufgrund von Relaxationsprozessen oder von H-Diffusion werden als marginal betrachtet.

4.1.2. Gleichgewichtsmodelle

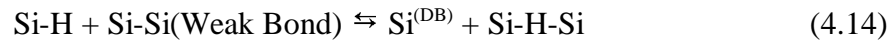
Neben den oben dargelegten Vorstellungen im Rahmen des Oberflächen-Diffusions-Modells existieren noch andere Überlegungen zu den mikroskopischen Mechanismen des Wachstums von a-Si:H. So wurde von Street und Winer [Street & Winer 89; Winer 90; Street 91; 91a] ein Modell zum Wachstum entwickelt, in dem die Materialeigenschaften durch wasserstoffunterstützte Gleichgewichtsreaktionen bestimmt werden.

Winer [Winer 90] betrachtet das amorphe Netzwerk als ein homogenes Gemisch aus Si-Si und Si-H Bindungen. Die Dichte neutraler Defekte, N_D , die durch das Aufbrechen dieser zwei Bindungstypen erzeugt werden, dient als Qualitätsparameter für die Schicht. Der Wachstumsprozeß wird auf zwei wesentliche Prozesse beschränkt, nämlich einerseits auf die Adsorption von Radikalen aus der Gasphase an der Oberfläche des aufwachsenden Films und andererseits die Desorption von Atomen und Molekülen von der Oberfläche zurück in die Gasphase. Der zweite Schritt ist dabei von großer Bedeutung, da die auf der Oberfläche auftreffenden SiH_3 -Radikale ein Si:H-Verhältnis von 1:3 in die wachsende Schicht einbringen, typische PECVD-Filme jedoch nur etwa 10 at.% Wasserstoff enthalten. Das Plasma wird dabei hauptsächlich als Quelle für Schichtvorläufer betrachtet. Welche Prozesse im einzelnen ablaufen, ist zunächst zweitrangig, auch wenn Winer den in Kapitel 2.1. dargestellten Überlegungen folgt

und das Silyl-Radikal (SiH_3) als hauptsächlich vorkommendes und deshalb wichtigstes Radikal betrachtet [Winer 90]. Als Netto-Reaktionsgleichung für die Schichtbildung schlägt Winer in Anlehnung an Gallagher [Gallagher 88] vor:



Diese Reaktion beschreibt die Chemisorption eines Silyl-Radikals aus dem Plasma an einem Oberflächendefekt, $\text{Si}^{(\text{DB})}$, unter Abgabe eines Wasserstoff-Moleküls. Die Defektbildung wird hierbei durch die folgende Reaktion beschrieben:



wobei ein H-Atom aus einer Si-H Bindung unter Bildung eines Dangling Bonds, $\text{Si}^{(\text{DB})}$, in einer schwachen Si-Si Bindung eingebaut wird. Hierdurch kann diese destabilisiert werden und in ein weiteres Dangling Bond und eine Si-H Bindung zerfallen [Yonezawa & Sakamoto 92]. Dieser Prozeß ist reversibel, seine Kinetik ist abhängig von der dispersiven Diffusionsrate des Wasserstoffs und damit von der Substrattemperatur T_s . Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man aus (4.14) unter der Annahme einer diskreten Defektbildungsenergie [Winer 90]:

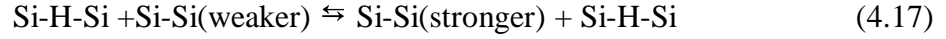
$$N_D \approx \frac{N_{v0} E_0 kT}{2E_0 - kT} \left[\frac{2E_0}{kT} \exp\left(-\frac{\mu_{DB}}{E_0}\right) - \exp\left(-\frac{2\mu_{DB}}{kT}\right) \right] \quad (4.15)$$

wobei N_{v0} hier die Zustandsdichte des Valenzband-Tails an der Valenzbandkante beschreibt, und die Urbach-Energie E_0 die reziproke Steigung des exponentiellen Valenzband-Tails repräsentiert. μ_{DB} bezeichnet das chemische Potential neutraler Defekte. Es ist definiert als:

$$\mu_{DB} \equiv E_{DB} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{N_H}\right) \quad (4.16)$$

und hat eine analoge Bedeutung wie die Fermi-Energie bei elektronischen Zuständen. E_{DB} beschreibt die energetische Lage der Defektzustände relativ zur Valenzbandkante, N_H die Dichte der Wasserstoffatome. Nach (4.15) ist die Defektdichte N_D eine Funktion der Temperatur T und der Urbach Energie E_0 .

Um die Ausbildung eines Gleichgewichts zu ermöglichen, wird ein weiterer Mechanismus benötigt, der den intrinsischen Stress in der aufwachsenden a-Si:H Schicht vermindert. Dies soll nach der Vorstellung von Winer durch folgende Reaktion erfolgen [Winer 90]:



die in 'Vorwärts'-Richtung exotherm verläuft, und die Breite des Valenzband-Tails bestimmt. Nahe der Oberfläche verläuft sie mit einer geringeren Aktivierungsenergie als im Volumen. Sowohl (4.17) als auch (4.14) können auch nach der Deposition noch ablaufen, wenn die Temperatur hoch genug ist.

Die Schichtbildung nach Reaktion (4.13) sowie die Raten der Gleichgewichtsreaktionen (4.14) und (4.17) bestimmen gemäß Winer die Ausbildung des amorphen Netzwerkes und so die elektronischen Eigenschaften des a-Si:H. Die entscheidenden Parameter hierbei sind die Depositionsrate r und die Substrattemperatur T_s , welche die H-Diffusion bestimmt. Damit (4.14) und (4.17) den Gleichgewichtszustand einstellen können, darf die Depositionsrate r nicht höher sein als die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, v_H . Optimale Bedingungen werden erzielt, wenn beide Größen gleich sind, wenn also gilt [Winer 90]:

$$v_H \equiv \sqrt{\frac{4D_H}{\Delta t}} \approx r \approx \frac{4D_H}{L} \quad (4.18)$$

Dabei bezeichnet D_H die Diffusionskonstante von Wasserstoff in a-Si:H, Δt ein Zeitintervall und L die Größe der Wachstumszone, $L \equiv r\Delta t$. D_H ist gegeben durch [Street 91]:

$$D_H = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (4.19)$$

In undotiertem a-Si:H hat der Vorfaktor D_0 die Größe von $10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, der Wert der Aktivierungsenergie E_D beträgt 1,4 - 1,5 eV [Street 91].

In Abbildung 4.2. ist die Diffusionsgeschwindigkeit v_H des Wasserstoffs, berechnet nach (4.18) und (4.19) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s dargestellt. Als Parameter wurde $L = 1 \text{ \AA}$ gewählt [Winer 90]. D_0 und E_D wurden entsprechend der oben angegebenen Grenzen eingesetzt. Die beiden durchgezogenen Kurven markieren die obere und untere Grenze der nach (4.18) berechneten Abhängigkeit von v_H und T_s . In der gleichen Abbildung sind auch die Regressionsgeraden der Depositionsraten als Funktion von T_s aus Abbildung 3.1. eingetragen. Man sieht, daß im günstigsten Fall bereits für Substrattemperaturen über 250°C die Diffusionsgeschwindigkeit v_H größer ist als die Depositionsrate. Im ungünstigsten Fall (rechte

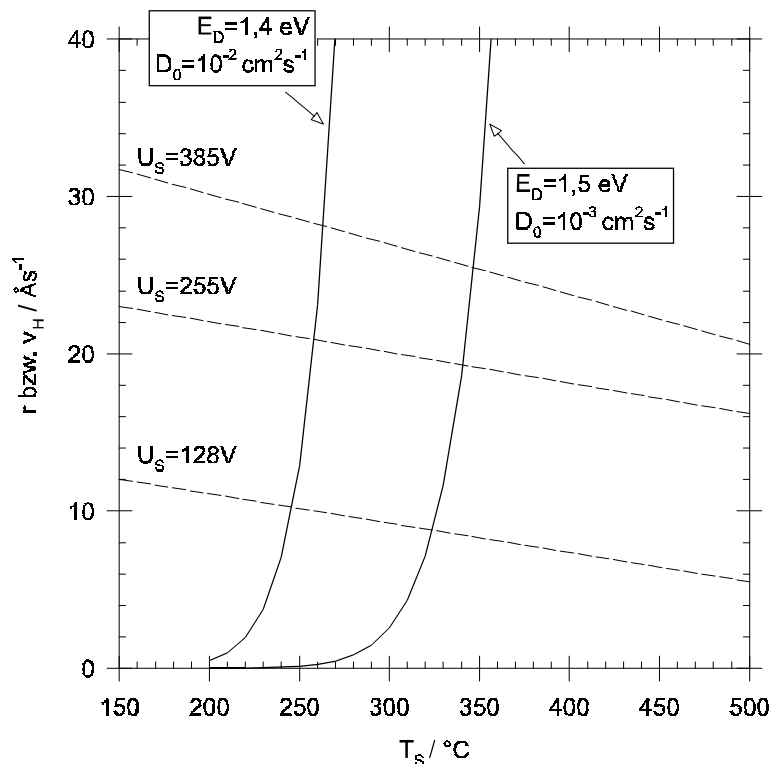


Abbildung 4.2.: Die Diffusionsgeschwindigkeit v_H des Wasserstoffs, berechnet nach den Gleichungen (4.18) und (4.19) für zwei unterschiedliche E_D und D_0 (durchgezogene Kurven) sowie die aus Abbildung 3.1. entnommenen Depositionsraten kathodisch deponierter Schichten für drei unterschiedliche Sheath-Spannungen U_s (gestrichelt) als Funktion der Substrattemperatur T_s .

Kurve in Abbildung 4.2.) gilt das erst für $T_s \geq 350^\circ\text{C}$. Die folgenden Überlegungen werden zeigen, daß eher der letztere Fall vorliegt.

Bei hohen Depositionsraten und niedrigen Substrattemperaturen ist die Diffusion des Wasserstoffs nicht hoch genug, um die Ausbildung eines Gleichgewichts nach Reaktion (4.17) zu ermöglichen. Die Folge ist eine hohe Urbach-Energie E_0 und deshalb nach Gleichung (4.15) auch eine hohe Defektdichte N_D . Mit steigendem T_s nehmen E_0 und N_D bei konstantem r infolge der steigenden Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit ab, bis der minimale Wert für E_0 , nämlich der Gleichgewichtswert $E_{0,\min} = kT_s$ erreicht wird [Winer 90]. Dadurch ergibt sich eine U-förmige Abhängigkeit der Defektdichte N_D von der Substrattemperatur T_s , deren Minimum sich mit steigender Depositionsrate zu höheren Temperaturen und höheren Werten von N_D verschiebt [Winer 90]. Partiiell wird dieses Verhalten auch bei den kathodisch deponierten Filmen gefunden. Man beobachtet eine U-förmige Abhängigkeit der Defektdichte von T_s (Abbildung 3.14.), deren Minimum mit steigender Sheath-Spannung U_s und damit steigendem r zu etwas höheren T_s schiebt. Da das Minimum bei $T_s \approx 350^\circ\text{C}$ liegt, kann im Rahmen dieser Modellvorstellung

geschlossen werden, daß die für die vorliegenden Proben relevante Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs den Werten der rechten Kurve in Abbildung 4.2. nahekommt. Allerdings gibt es auch einen Widerspruch zwischen den Aussagen des Gleichgewichtsmodells und den vorliegenden Ergebnissen: das Minimum von N_D in Abbildung 3.14. liegt tiefer für $U_s = 385$ V als für $U_s = 255$ V, obwohl im ersten Fall die Depositionsrate um etwa einen Faktor 1,5 höher ist als im zweiten. Das kann, wie schon in Abschnitt 4.1.1. diskutiert, auf einen positiven Einfluß des Ionenbombardements zurückgeführt werden. Diese Vermutung wird durch Abbildung 3.15. unterstützt, wo N_D bei konstantem T_s mit wachsendem U_s abfällt. Im Rahmen des Gleichgewichts-Modells von Winer muß dieser Einfluß auf eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der Wachstumszone infolge des Ionenbombardements der Oberfläche gedeutet werden.

Street [Street 91a] hat die oben dargestellten Überlegungen erweitert. Er schlug vor, daß das chemische Potential des Wasserstoffs im Plasma, μ_H , der strukturbestimmende Parameter bei der Plasmadeposition von a-Si:H sein könnte. Dabei geht er davon aus, daß sich während der Deposition ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem Wasserstoff im Plasma und in der mehrere Atomlagen dicken Wachstumszone einstellt. Hierbei wird das System auf dem mit den Reaktionen (4.14) und (4.17) beschriebenen Weg ein Minimum der Freien Enthalpie anstreben. Entscheidend für die Defektdichte ist dabei der energetische Verlauf der Zustandsdichte des Wasserstoffs (HDOS). Danach wird an jedem Zustand, der energetisch unterhalb von μ_H liegt, eine Si-H Bindung ausgebildet. Die unbesetzten Zustände unterhalb von μ_H entsprechen in diesem Modell den neutralen Dangling Bonds, die Zustände oberhalb enthalten die Weak Bonds, welche unter dem katalytischen Einfluß des Wasserstoffs mit geringer Energiezufuhr nach Reaktion (4.17) in weniger verspannte Bindungen relaxiert werden können. Im Gleichgewicht bildet sich bei μ_H ein Minimum der Zustandsdichte aus, welches mit einer minimalen Defektdichte N_D verknüpft ist [Street 91a]. Demnach kann durch eine Änderung des chemischen Potentials des Wasserstoffs in der Gasphase auch die Verteilung des Wasserstoffs (und damit die lokale Struktur) im Festkörper verändert werden. Mit dieser Vorstellung kann die relativ große Streuung der Urbach-Energie E_0 in Abhängigkeit der Depositionsrate (Abbildung 3.13) durch Schwankungen der Plasmaeigenschaften gedeutet werden.

Eine alternative Vorstellung zur Ausbildung der Defektstruktur von a-Si:H während der Deposition wurde von Stutzmann [Stutzmann 89] entwickelt. Im Gegensatz zu den von Street und Winer angestellten Überlegungen schlug er vor, daß die Defektbildung nicht durch

Gleichgewichtsprozesse bestimmt wird. Dabei stützte er sich hauptsächlich auf eine experimentelle Korrelation von N_D mit der Urbach-Energie E_0 , die er für a-Si:H unabhängig von Depositions- oder Temper-Temperatur, Dotierung und Verunreinigungen gefunden hat. Diese kann nach Stutzmann quantitativ mit dem spontanen Zerfall von Weak Bonds in Dangling Bonds erklärt werden [Stutzmann 89]. Hierzu betrachtet er die schwächsten Bindungen als 'Defektbildungscentren' im ansonsten stabilen amorphen Netzwerk. Ab einer gewissen Verspannung wird es energetisch günstiger, daß diese Bindung aufbricht. Hierbei spielt der bewegliche Wasserstoff im a-Si:H eine große Rolle, da ein Wasserstoffatom benötigt wird, um die aufgebrochene Bindung zu stabilisieren und eine Rekonstruktion zu verhindern. Nach diesen Vorstellungen ist der Zusammenhang von N_D und E_0 nicht das Ergebnis von Gleichgewichtsprozessen, sondern eine Konsequenz von strukturellen Übergängen, die, unabhängig von der Herstellungs- oder Temper-Temperatur, mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgen. Stutzmann nimmt deshalb an, daß die Ausbildung der Defektstruktur während der Deposition nach dem Prinzip der lokalen Energie-Minimierung stattfindet.

Neuere Untersuchungen, bei denen mit gepulster ESR der Abstand zwischen Dangling Bonds und Wasserstoff bzw. Deuterium in a-Si:H und a-Si:D ermittelt wurde [Isoya et al. 93, Yamasaki et al 96; 97], sind dahingehend interpretiert worden, daß Dangling Bonds, unabhängig davon, ob sie während der Deposition oder als metastabile Defekte durch Photodegradation erzeugt werden, einen minimalen Abstand von 4,2 Å zum nächsten Wasserstoff-Atom aufweisen. Dieses Ergebnis scheint eine direkte Beteiligung des Wasserstoffs an der Defektbildung auszuschließen. Insbesondere die Vorstellung der Stabilisierung eines aufgebrochenen Weak Bonds durch ein H-Atom, wie sie sowohl von Stutzmann als auch von Winer (vgl. Reaktionen (4.14) und (4.17)) gefordert wird, läßt sich mit diesen Ergebnissen nicht in Einklang bringen. Die daraus folgenden Konsequenzen hinsichtlich der Anwendbarkeit verschiedener Defektbildungsmodelle werden im Rahmen der Diskussion zur Stabilität der untersuchten Schichten (Kapitel 4.3.) noch näher betrachtet.

4.2. Kathodische Deposition von a-Si:H

4.2.1. Erhöhte Depositionsrate

Eine Änderung der Elektrodenkonfiguration vom anodischen zum kathodischen Aufbau bewirkt eine deutliche Erhöhung der Depositionsrate r [Luft & Tsuo 93]. In dem PECVD-Reaktor, in dem die hier vorgestellten Schichten deponiert wurden, ergab sich durch die Änderung des Flächenverhältnisses zwischen angesteuerter Elektrode und Substrathalter von 1:4 (anodische Konfiguration) auf 5:1 eine Erhöhung der Depositionsrate um etwa einen Faktor 10. Doughty und Gallagher [Doughty & Gallagher 90b] finden in einem DC-PECVD-System mit dem Flächenverhältnis 2,5:1 ein Verhältnis der Depositionsrate auf Kathode und Anode von 5:1. Anhand der im letzten Kapitel geschilderten Vorstellung zum Wachstum von a-Si:H wird die Depositionsrate im wesentlichen durch zwei unterschiedliche Prozesse bestimmt: den Fluß von Schichtvorläufern zur Filmoberfläche und deren Einbau dort aufgrund von Oberflächenreaktionen. In diesem Abschnitt soll der Einfluß dieser Prozesse auf die Depositionsrate von kathodisch deponiertem a-Si:H diskutiert werden.

Bei kathodischer Deposition ergibt sich - bedingt durch die sich im Plasma einstellende Spannungsaufteilung (vgl. Kapitel 2.1.1.) - ein höherer Fluß von positiven Ionen auf die Filmoberfläche als bei anodischer Anordnung [Drevillon & Toulemonde 85]. Da der Ionisationsgrad des Plasmas jedoch sehr gering ist [Gallagher et al. 90] kann der Einbau von Ionen als mögliche Erklärung für die beobachtete starke Erhöhung der Depositionsrate vernachlässigt werden. Anders verhält es sich bei den neutralen Radikalen: beobachtet man eine Glimmentladung, so sieht man vor der Kathode ein intensiveres Leuchten als vor der Anode. Dort erfolgt auch eine verstärkte Dissoziation des Prozeßgases, verursacht durch schnelle Elektronen und Ionen sowie Sekundärelektronen, die durch das Ionenbombardement der

Kathode erzeugt werden [Doughty & Gallagher 90a; 90b]. Deshalb liegt hier eine erhöhte Konzentration von SiH_3 -Radikale vor [Kushner 88; Gallagher et al. 90; Doughty & Gallagher 90a], welche hauptsächlich für das Wachstum von a-Si:H verantwortlich sind. Daraus ergibt sich eine erhöhte Diffusion neutraler Radikale auf die Kathode, also ein erhöhter Fluß von Schichtvorläufern, F_{SiH_3} , und somit eine höhere Radikal-Dichte Θ auf der Oberfläche. Die Abhängigkeit der auf konstante Teilchendichte normierten Depositionsrates ρ von der Sheath-Spannung U_s (Abbildung 3.3.) deutet allerdings darauf hin, daß die Depositionsrates nicht unbegrenzt anwächst. So beobachtet man anfangs einen proportionalen Anstieg der Depositionsrates mit U_s , der oberhalb einer Sheath-Spannung von $U_s = 250 \text{ V}$ in ein subproportionales Verhalten übergeht. Der zunächst proportionale Anstieg von ρ mit U_s ist konsistent mit der Vorstellung, daß die Radikal-Konzentration im Plasma proportional zu der in das PECVD-System eingekoppelten Leistung P [Ganguly & Matsuda 93; 93a] und somit auch zu U_s ist. Im Rahmen dieser Vorstellung kann der Übergang in ein subproportionales Verhalten oberhalb von $U_s = 250 \text{ V}$ so interpretiert werden, daß hier der Dissoziationsgrad des Plasmas hoch genug ist, um verstärkt Gasphasenreaktionen der Radikale zu ermöglichen, die zur Bildung von Makromolekülen führen können (Plasmapolymerisation) und dadurch einen immer größer werdenden Anteil der reaktiven Radikale zu entziehen.

Untersuchungen von Doughty und Gallagher [Doughty & Gallagher 90b] zur Verteilung von schichtbildenden Radikale in einem DC-PECVD-System haben ergeben, daß über 80% der Radikale in der Kathoden-Sheath erzeugt werden. Das Flächenverhältnis von Anode zu Kathode betrug dabei 2,5:1. Bei gleichartigen Untersuchungen an einem HF-PECVD-System [Doughty & Gallagher 90a] machten die Autoren keine Aussage zur Verteilung der Radikale, doch anhand der veröffentlichten Emissionsspektren kann man vermuten, daß in diesem Fall etwa drei- bis viermal so viele Radikale vor der Kathode gebildet werden, wie vor der Anode. Da für diese Experimente keine Informationen zum Flächenverhältnis der Elektroden vorliegen, ist es nicht möglich, mit Hilfe ihrer Ergebnisse eine genaue Abschätzung der Radikalverteilung bei dem hier vorgestellten kathodischen Aufbau zu machen. Es erscheint jedoch nicht unvernünftig, in Anlehnung an [Doughty & Gallagher 90a] eine etwa drei- bis viermal höhere Radikal-Konzentration vor der Kathode als vor der Anode anzunehmen. Damit könnte eine Erhöhung der Depositionsrates um einen Faktor 3 bis 4 erklärt werden.

Eine Änderung der Reaktionswahrscheinlichkeiten auf der Oberfläche durch den Übergang von anodischer zu kathodischer Deposition kann ebenfalls partiell für die Erhöhung der Depositionsraten verantwortlich gemacht werden. Die Oberflächenreaktionswahrscheinlichkeit β (vgl. Kapitel 4.1.1.) ist temperaturunabhängig und beträgt auf der Anode eines HF-Systems $\beta = 0,26$ [Matsuda et al. 90]. Auf der Kathode kann β beträchtlich größer werden: bei DC-PECVD fanden Doughty und Mitarbeiter [Doughty et al. 90] auf der Anode $\beta = 0,33$ und auf der Kathode $\beta = 0,59$. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß bei kathodischer HF-Deposition die Oberflächenreaktionswahrscheinlichkeit β aufgrund des erhöhten Ionenbombardements relativ zu anodischer HF-PECVD ebenfalls zunimmt, wahrscheinlich jedoch nicht bis zu $\beta = 0,59$, da das Ionenbombardement auf der HF-Kathode geringer ist als im DC-Fall [Gallagher et al. 90]. Eine direkte Messung der Inkorporationswahrscheinlichkeit s wurde bisher nicht durchgeführt [Abelson 93]. Untersuchungen von Matsuda und Mitarbeitern [Matsuda et al. 90] zu Wachstumsprofilen an mikroskopischen Gräben und Gittern auf einem c-Si-Substrat sowie eine Modellierung dieser Ergebnisse durch Monte-Carlo Simulation führten zu dem Ergebnis, daß s bei anodischer Deposition und Temperaturen unter 300°C konstant ist ($s \approx \beta/3 \approx 0,1$ für SiH_3). Oberhalb dieser Temperatur nimmt s zu, bis bei $T_s > 460^\circ\text{C}$ $s = \beta \approx 0,3$ wird. Bei kathodischer Konfiguration (DC) vermuten Doughty und Gallagher [Doughty & Gallagher 90b], daß die Werte von s zwischen 0,3 und 0,5 liegen.

Die bei den vorliegenden Untersuchungen gefundene Abnahme der Depositionsrate mit steigendem T_s (Abbildung 3.1.) korreliert relativ gut mit der durch die höhere Temperatur verringerten Teilchendichte bei konstantem Druck (Abbildung 3.2.). Das legt die Vermutung nahe, daß die Inkorporationswahrscheinlichkeit s unter kathodischen Bedingungen bei den verwendeten $T_s \leq 450^\circ\text{C}$ konstant bleibt. In Anlehnung an die Vermutungen von Doughty und Gallagher [Doughty & Gallagher 90b] und analog zum maximalen s , das bei anodischer Konfiguration auftritt [Matsuda et al. 90], kann für den hier verwendeten Aufbau $s \approx 0,3$ angenommen werden.

Zum Einfluß des Druckes auf die Änderung der Depositionsrate r (Abbildung 3.4.) kann zunächst folgende anschauliche Vorstellung entwickelt werden: aufgrund der weiter oben angestellten Überlegungen zum Einfluß der Ionenenergie auf r erwartet man eine Zunahme von r mit steigendem p_{Rez} und wachsendem E_{ION} . Mit steigendem p_{Rez} ergibt sich jedoch eine reziprok wurzelförmige Abnahme der Ionenenergie, die nach Gleichung (2.8) abgeschätzt werden kann und in Abbildung 3.4. als durchgezogene Kurve gezeigt ist. Insgesamt sollte deshalb eine

sublineare Zunahme von r mit steigendem p_{Rez} erfolgen [Will et al. 97]. Dies ist tatsächlich für Drucke über 0,1 mbar der Fall (Abbildung 3.4.). Die stärkere Zunahme von r für geringere Drucke kann verschiedene Ursachen haben: da bei niedrigen Drucken die Ionenenergie hoch ist, kann ein Sputtern von SiH_3 -Radikalen von der Filmoberfläche erfolgen. Das führt zunächst zu niedrigen Depositionsraten. Mit steigendem p_{Rez} nimmt die Ionenenergie ab und damit auch die Sputterwahrscheinlichkeit für SiH_3 , weshalb im Bereich $0,05 \text{ mbar} \leq p_{\text{Rez}} \leq 0,1 \text{ mbar}$ eine starke Zunahme von r erfolgt.

Eine weitere Ursache für den starken Anstieg von r könnte der sogenannte α - γ -Übergang [Perrin et al. 88] sein, mit dem auch eine Änderung der Leistungsaufnahme des Plasmas verbunden ist [Böhm et al. 93]. Der α - γ -Übergang erfolgt in einem symmetrischen PECVD-System bei einer angelegten HF-Spannung von $U_0 \approx 265 \text{ V}$ erst bei $p_{\text{Rez}} \approx 0,15 \text{ mbar}$ [Böhm & Perrin 91]. Ob dieser Übergang für den hier vorliegenden kathodischen Aufbau bereits bei geringeren Drucken (unter 0,1 mbar) erfolgt, konnte mit den hier vorhandenen experimentellen Möglichkeiten nicht untersucht werden. Für das sublineare Anwachsen von r für $p_{\text{Rez}} > 0,1 \text{ mbar}$ (Abbildung 3.4.) kann neben der Abnahme von E_{ION} auch ein zunehmender Radikal-Verlust durch eine verstärkte Plasmapolymerisation verantwortlich sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die starke Erhöhung der Depositionsrate etwa zu gleichen Teilen (jeweils ein Faktor von ungefähr 3) auf den erhöhten Teilchenfluß auf die Kathode und auf die Zunahme der Inkorporationsrate s durch das stärkere Ionenbombardement der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

4.2.2. Elektronische Eigenschaften der Schichten

Im folgenden werden die Einflüsse der Depositionsparameter auf die elektronischen Eigenschaften der kathodischen a-Si:H Schichten im nicht-degradierten Zustand A diskutiert. Zunächst wird die Urbach-Energie E_0 betrachtet, danach erfolgt die Diskussion der Defektdichte N_D .

Die Urbach-Energie E_0 kann im amorphen Silizium mit guter Genauigkeit mit der reziproken Steigung des Valenzband-Tails gleichgesetzt werden. Diese ist verknüpft mit der

Anzahl schwacher Si-Si-Bindungen im a-Si:H [Stutzmann 89; Street & Winer 89; Winer 90; Street 91]. Häufig wird die Urbach-Energie deshalb auch als Maß für die Unordnung in diesem Material angesehen. Die experimentellen Ergebnisse zur Änderung der Urbach-Energie bei der Variation verschiedener Depositionsparameter (T_s , U_s , r) lassen infolge der starken experimentellen Streuung keine eindeutige Abhängigkeit für die Gesamtheit der Messpunkte erkennen (Abbildung 3.11. - 3.13.), auch wenn tendenziell eine Abnahme von E_0 mit steigendem U_s bzw. r beobachtet werden kann. In Abschnitt 3.4. wurde die Vermutung geäußert, daß diese starke Streuung, die auch bei der Defektdichte N_D auftritt, durch nicht kontrollierbare Schwankungen in der Gasentladung bedingt ist. Sie hatten zur Folge, daß bei nominell gleichen Depositionsparametern hergestellte Proben leicht unterschiedliche elektronische Eigenschaften zeigen. Die hierdurch bedingten strukturellen Unterschiede sind jedoch nur gering. Ergebnisse von Raman-Messungen, die von Carius [Carius 96] am ISI des Forschungszentrums Jülich durchgeführt wurden, betätigen dies. Sie ergeben keine Hinweise auf strukturelle Unterschiede für drei nominell unter gleichen Bedingungen hergestellte Schichten ($U_s = 385$ V, $T_s = 350^\circ\text{C}$, $p_{\text{Rez}} = 0,15$ mbar), die unterschiedliche E_0 zeigen. Sowohl die Breite als auch die Lage und die Intensität der TO-ähnlichen Mode bei 480 cm^{-1} sind bei diesen Filmen - im Rahmen der Messgenauigkeit - gleich und durchaus vergleichbar mit denen von a-Si:H in Bauelement-Qualität aus anderen Depositionsverfahren. Daraus kann auf eine vergleichbare Verteilung von Bindungswinkeln und damit eine ähnliche Nahordnung für die untersuchten kathodischen Filme und a-Si:H höchster Qualität aus anderen Herstellungsverfahren geschlossen werden [Beeman et al. 85].

Die Schwankungen der Probeneigenschaften lassen sich am einfachsten im Oberflächen-Diffusions-Modell [Ganguly & Matsuda 93; 93a] verstehen: geringe Instabilitäten im Plasma können die durchschnittliche Lebensdauer und Zusammensetzung der Radikale im Plasma verändern und so den Radikalfluß F_{SiH_3} und dadurch auch die Radikal-Dichte Θ auf der Filmoberfläche beeinflussen, die nach den Gleichungen (4.8) und (4.8K) entscheidend für die Bildung von Oberflächendefekten ist. Im Gleichgewichtsmodell von Winer [Winer 90] wird angenommen, daß die Plasmaeigenschaften keinen wesentlichen Einfluß auf die Filmeigenschaften haben. Es erscheint jedoch plausibel, daß sich das chemische Gleichgewicht der schwachen Bindungen nur unter ausreichend günstigen Plasmabedingungen einstellen kann, die prinzipiell geeignet sind, um a-Si:H von guter Qualität zu deponieren. In der Erweiterung des Gleichgewichtsmodells durch Street [Street 91a] wird das chemische Wasserstoffpotential im

Plasma als entscheidend für die späteren Probeneigenschaften angesehen. Dieses kann sehr wohl Schwankungen unterworfen sein, wenn die Plasmaeigenschaften leicht variieren.

Die niedrigsten Werte für die Urbach-Energie E_0 zeigen eine U-förmige Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s (Abbildung 3.11.). Im Rahmen des Oberflächen-Diffusions-Modells kann über E_0 keine Aussage gemacht werden, da in diesem Modell schwache Bindungen und der Valenzband-Tail keine Rolle spielen. Im Gleichgewichtsmodell von Winer ergibt sich diese Abhängigkeit durch die zunehmende Annäherung an den Gleichgewichtszustand, in dem dann $E_0 = kT_s$ gilt (vgl. Kapitel 4.1.2.). Nach der erweiterten Vorstellung von Street kann sich ein ideales amorphes Netzwerk mit einem minimalen E_0 ausbilden, wenn sich ein Gleichgewicht zwischen den chemischen Potentialen des Wasserstoffs im Plasma und im Festkörper einstellt. Der limitierende Faktor bei tiefen Temperaturen ist hier die ungenügende thermische Aktivierung des Wasserstoffs in bewegliche Zustände innerhalb der Wachstumszone, so daß sich das Wasserstoffpotential im Film nicht an das der Gasphase angleichen kann. Der Anstieg von E_0 zu höheren T_s ist durch das Absinken des chemischen Potentials des Wasserstoffs mit steigender Temperatur bedingt. Dies führt zu einer größeren Unordnung und so auch zu einem höheren E_0 , sowie einem geringeren Wasserstoffgehalt in der amorphen Schicht [Street 91].

In der von Stutzmann entwickelten Vorstellung bildet sich bei T_s zwischen 300 und 350°C ein optimales Netzwerk aus, dessen Urbach-Energie im Bereich $E_{0,\min} \approx kT_s$ liegt (vgl. Abbildung 3.11.). Der Anstieg von E_0 mit steigendem T_s für $T_s > 320^\circ\text{C}$ ist bedingt durch die wachsende thermische Unordnung ($E_0 = kT_s$), bis bei Substrattemperaturen oberhalb von 530°C praktisch der gesamte Wasserstoff aus der Schicht ausdiffundiert und E_0 durch die geringere Beweglichkeit der Siliziumatome bestimmt wird [Stutzmann 89]. Den Anstieg von E_0 zu tiefen Temperaturen erklärt Stutzmann damit, daß in diesem Temperaturbereich der Wasserstoff unbeweglich ist und deshalb die Struktur des a-Si:H durch eine höhere effektive Temperatur bestimmt wird, die charakteristisch für das Plasma ist, und sehr viel höher sein kann als T_s .

Nach den Überlegungen von Stutzmann und im Rahmen der Gleichgewichtsvorstellung erwartet man eine Korrelation zwischen der Defektdichte N_D und Urbach-Energie E_0 . In Abbildung 4.3. sind diese beiden Parameter gegeneinander aufgetragen. Trotz der starken Streuung ist die Tendenz zu erkennen, daß bei steigendem N_D die Urbach-Energie E_0 zunimmt. Die gestrichelte Linie in Abbildung 4.3. zeigt die nach Gleichung (4.15) erwartete Abhängigkeit der Defektdichte N_D von E_0 . Als Wert für N_{V0} in (4.15) wurde $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ eingesetzt. Weiter wurde ein diskretes chemische Potential $\mu_{DB} = 0,45 \text{ eV}$ angenommen und als Temperatur die des

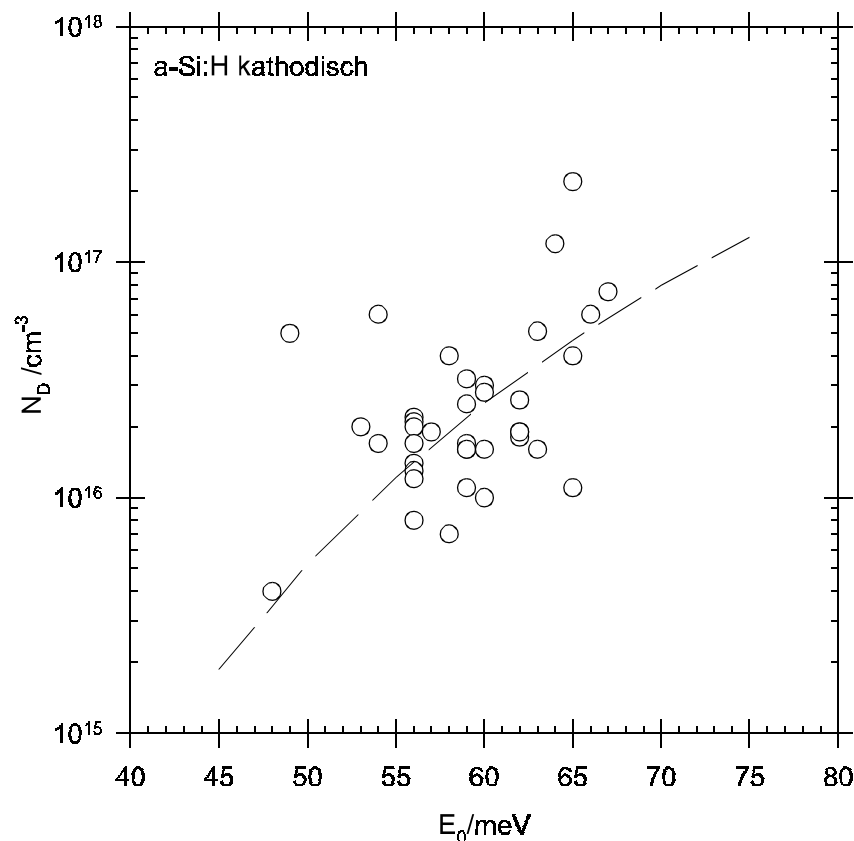


Abbildung 4.3.: Die Defektdichte N_D in Abhängigkeit von der Urbach-Energie E_0 . Die Kurve zeigt eine nach Gleichung (4.14) berechnete Abhängigkeit der Defektdichte von E_0 .

Wasserstoff-Glasübergangs in undotiertem a-Si:H, nämlich $T = T_C^* = 200^\circ\text{C}$ [Street 91], gewählt. Man sieht eine tendenzielle Übereinstimmung des Verlaufes der Meßwerte mit der so berechneten Kurve. Diese stimmt auch mit guter Genauigkeit mit der von Stutzmann [Stutzmann 89] experimentell gefundenen Korrelation überein.

Als wichtigste Ergebnisse zur Defektdichte der kathodisch deponierten Schichten im nicht-degradierten Zustand A findet man:

- ▣ Die Defektdichte N_D zeigt eine U-förmige Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_S (Abbildung 3.14.).
- ▣ N_D ist in kathodisch deponiertem Material größer als in anodischem a-Si:H (Abbildung 3.19.)
- ▣ Die niedrigsten Werte für N_D werden bei Substrattemperaturen um 350°C erreicht (Abbildung 3.14.), also etwa 100°C über der bei anodischer Deposition üblicherweise verwendeten Substrattemperatur
- ▣ Mit wachsender Sheath-Spannung U_s und damit auch wachsender Depositionsrate r nimmt N_D ab (Abbildungen 3.15. und 3.16.).

Diese Ergebnisse wurden teilweise bereits in den Abschnitten 4.1.1. und 4.1.2. diskutiert. Ihre Deutung soll deshalb hier nur kurz zusammengefaßt werden:

Im ursprünglichen Oberflächen-Diffusions-Modell von Ganguly und Matsuda [Ganguly & Matsuda 93; 93a] können diese Ergebnisse nicht befriedigend erklärt werden. In Kapitel 4.1.1. wurde deshalb zusätzlich zur radikalinduzierten Wasserstoffabstraktion an der Filmoberfläche ein ioneninduzierter Abstraktions-Beitrag eingeführt. Damit kann die erhöhte Defektdichte der kathodischen Schichten verstanden werden. Zur Erklärung der Abnahme von N_D mit wachsendem U_s wurde angenommen, daß die Beweglichkeit der SiH_3 -Radikale auf der aufwachsenden Oberfläche des a-Si:H durch das Ionenbombardement erhöht wird, wodurch eine bessere Absättigung der durch Wasserstoffabstraktion entstandenen Oberflächendefekte möglich wird. Dieser Effekt ist jedoch relativ schwach. In stärkerem Maße scheint die Beweglichkeit der Radikale durch die Substrattemperatur T_s bis zu $T_s \leq 350^\circ\text{C}$ bestimmt zu sein, da N_D in diesem Bereich mit steigendem T_s deutlich abnimmt (Abbildung 3.14.). Die Zunahme von N_D mit weiter steigendem T_s kann in diesem Modell durch die nun einsetzende thermische Desorption des Wasserstoffs von der aufwachsenden Oberfläche erklärt werden.

Die U-förmige Temperaturabhängigkeit der Defektdichte N_D (Abbildung 3.14.) folgt im Gleichgewichtsmodell von Winer direkt aus der Korrelation zwischen der Urbach-Energie E_0 und N_D [Winer 90] (vgl. Kapitel 4.1.2.). Der minimale Wert für E_0 ist durch den niedrigsten Gleichgewichtswert gegeben, für den $E_0 = kT_s$ gilt. Für tiefere Temperaturen steigt E_0 an, weil hier die Depositionsraten höher sind als die Geschwindigkeit der Wasserstoffdiffusion und so eine Einstellung des Gleichgewichtszustandes nicht erfolgen kann. Für jede Depositionsrate existiert eine optimale Substrattemperatur $T_{s,\text{opt}}$, für die E_0 und N_D minimale Werte erreichen. Mit steigender Depositionsrate wächst $T_{s,\text{opt}}$ an und deshalb auch E_0 und N_D . Anhand der von Winer [Winer 90] veröffentlichten Daten kann für eine Depositionsrate von 25 \AA/s ein optimales T_s von $T_{s,\text{opt}} \approx 310^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden, was gut mit den Minima für die Defektdichte der kathodischen Schichten übereinstimmt (Abbildung 3.14.). Da sowohl r als auch $T_{s,\text{opt}}$ für die kathodisch deponierten Schichten höher sind als für Schichten aus anodischer Deposition, erwartet man auch ein höheres N_D . Dies hat sich experimentell bestätigt (Abbildung 3.19., Zustand A).

Im Rahmen des Gleichgewichtsmodells ergibt sich jedoch auch ein Anwachsen der Defektdichte mit steigender Depositionsrate. Dieses Verhalten wird hier jedoch nicht beobachtet. Vielmehr zeigt sich eine Abnahme der Defektdichte N_D , wenn die Depositionsrate durch

Erhöhung der Sheath-Spannung U_s erhöht wird (Abbildungen 3.15. und 3.16.). Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, daß die Wasserstoffdiffusion, welche die Einstellung des Gleichgewichts ermöglicht, nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch das Ionenbombardement bestimmt wird. Offenbar nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs mit wachsendem U_s , also. mit wachsender Ionenenergie, etwas zu. Diese Überlegungen sind im Einklang mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen, die einen positiven Einfluß des Ionenbombardements auf das Wachstum von amorphen Schichten zeigen konnten, und zwar sowohl für a-Si:H [Roca i Cabarrocas et al.91; Guha et al. 92] als auch insbesondere für a-Ge:H [Karg et al. 91; Wickboldt et al. 91].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die experimentell beobachteten Abhängigkeiten der Urbach-Energie E_0 und der Defektdichte N_D von den Depositionsparametern im Rahmen der gängigen Vorstellungen zu Wachstum und Defektbildung von a-Si:H-Schichten erklären lassen. Diese müssen allerdings erweitert werden, um den Einfluß des Ionenbombardements bei der kathodischen Deposition zu berücksichtigen.

4.3. Stabilität der vorgestellten Filme

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Stabilität der Proben in Kapitel 3.7. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: hinsichtlich der Defektdichte N_D , dem $\eta\mu\tau$ -Produkt der Elektronen und der ambipolaren Diffusionslänge L_{amb} findet man, daß die kathodisch deponierten Schichten, ebenso wie einige der HWCVD-Proben, im Zustand A schlechtere Eigenschaften aufweisen als die zum Vergleich untersuchten Filme aus anodischer PECVD. Im Zustand B zeigen Filme aus allen untersuchten Depositionsverfahren jedoch vergleichbare Eigenschaften, wobei die kathodischen Filme und die HWCVD-Proben tendenziell sogar geringere Defektdichten zeigen als a-Si:H in Bauelement-Qualität aus anodischer Deposition. Die meisten der untersuchten Proben aus allen Depositionsverfahren zeigen eine Verschiebung der Fermi-Energie zur Mitte der Bandlücke. Dieses Verhalten ist typisch für den Staebler-Wronski-Effekt, und wird allgemein für undotierte und schwach dotierte a-Si:H Filme, unabhängig vom Herstellungsverfahren, gefunden [z.B. Horn 92; Barth 93; Lenksi 96]. Dieser Effekt, der auch mit einer Verringerung der Photoleitfähigkeit σ_{ph} verbunden ist [Staebler & Wronski 77], läßt sich durch die Bildung neuer Defektzustände in der Mitte der Bandlücke und die daraus resultierende Umverteilung der Elektronen erklären.

Die photoinduzierte Degradation von a-Si:H mit Konstantlicht führt üblicherweise zu Sättigungswerten der Defektdichte um 10^{17} cm^{-3} und hängt nur schwach von der Intensität der Beleuchtung ab [Stutzmann et al. 85; Park et al. 89; Horn 92]. Die in dieser Arbeit verwendete schnelle Alterung mit zwei Xenon-Blitzlampen beschleunigt die Rate der Defektbildung um etwa einen Faktor 75 [Stutzmann et al. 91], so daß die nach 15 h erreichte Defektdichte etwa der entspricht, welche bei 1000 h Konstantlicht-Beleuchtung mit AM 1,5 erreicht wird. Es handelt sich hierbei zwar noch nicht um eine Sättigungs-Defektdichte, Untersuchungen von Barth [Barth 93] zeigen jedoch, daß eine Verlängerung der Beleuchtung mit Xe-Blitzlampen bis zu 270 h nur noch eine geringe Erhöhung der Defektdichte bis auf etwa $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bewirkt. Deutlich höhere Werte, nämlich bis zu 10^{18} cm^{-3} , wurden von Stutzmann und Mitarbeitern [Stutzmann et al. 94] berichtet, die unter ähnlichen Bedingungen wie in der vorliegenden Arbeit belichtet haben. Nach

den in Marburg erhaltenen Ergebnissen erscheint es unwahrscheinlich, daß sich die Eigenschaften von gleichartig gealterten Proben so stark unterscheiden können. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der große Unterschied in den Werten von N_D durch die unterschiedliche Meßtechnik bedingt ist (CPM in der vorliegenden Arbeit, ESR bei [Stutzmann et al. 94]). Defektdichten von mehr als $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wurden sonst nur bei Alterung mit ultrakurzen Laserblitzen hoher Energiedichte ($>10^2 \text{ Jcm}^{-2}$) [Meaudre et al. 93] beobachtet. Bei diesen Alterungsmethoden tritt zum Teil bereits nach 15 min Belichtungszeit eine Sättigung des N_D -Wertes auf.

Sehr wahrscheinlich ist die Metastabilität ein intrinsisches Phänomen des hydrogenierten amorphen Siliziums. Die Beteiligung von Verunreinigungen wie C, N und O bei der Erzeugung von metastabilen Defekten kann in a-Si:H ausgeschlossen werden [Stutzmann et al. 85; Stutzmann 97]. Untersuchungen der Sekundär-Ionen Massenspektroskopie (SIMS), wie sie z.B. von Nakata und Mitarbeitern [Nakata et al. 93] und von Kamei und Mitarbeitern [Kamei et al. 96] an verschiedenen a-Si:H Proben in Bauelement-Qualität gemacht wurden, zeigten, daß Verunreinigungen - wenn sie nicht vorsätzlich in hohen Konzentrationen in die Schichten eingebracht wurden - keinen Einfluß auf die Anzahl der Defekte im getemperten oder degradierten Zustand haben. Anhand gepulster ESR-Spektren, welche mit der ESEEM-Technik (*electron spin echo envelope modulation*) aufgenommen wurden, konnte dies explizit für C und O bestätigt werden [Yamasaki et al. 96; 97].

Die mikroskopischen Schritte bei der Erzeugung metastabiler Defekte sind noch größtenteils ungeklärt. Ein bisher weitgehend anerkanntes Modell zur Erklärung dieser Vorgänge ist das von Stutzmann [Stutzmann et al. 85; Stutzmann 87; 89] vorgeschlagene Weak Bond-Dangling Bond Conversion Modell, welches bereits in Kapitel 4.1.2. als alternatives Modell zur Entstehung nativer Defekte kurz angesprochen wurde. In diesem betrachtet Stutzmann den SWE als intrinsischen Prozeß, bei dem der Einfang eines Elektron-Loch-Paares in einer schwachen Si-Si-Bindung diese destabilisiert. Aufgrund der geringen Energiedifferenz wird allerdings zusätzlich ein Mechanismus benötigt, der eines der Dangling Bonds passiviert und damit eine Rekonstruktion des Weak Bonds verhindert. Diese Passivierung erfolgt durch ein auf einer benachbarten Bindung sitzendes Wasserstoffatom, das durch *bond-switching* an die Stelle des ehemaligen Weak Bonds gelangt. Ergebnis dieser Reaktion sind ein Dangling Bond und ein Si-H-Si Hybridzustand (ein Si-H und ein Dangling Bond, die nicht getrennt werden können) mit den gleichen elektronischen Eigenschaften wie ein Dangling Bond.

Alternativ können zur Erklärung der Defekterzeugung auch thermodynamische Überlegungen angewendet werden. Hierbei nimmt man an, daß in a-Si:H oberhalb einer Einfrier-Temperatur T_C^* ein chemisches Gleichgewicht zwischen Weak Bonds und Dangling Bonds existiert [Smith et al. 87; Pierz et al. 91; Santos et al. 91], das durch die Diffusion von Wasserstoff ermöglicht wird (vgl. Kapitel 4.2.2.). Aufgrund der Unordnung gibt es eine breite Verteilung potentieller Defekt-Niveaus, den 'Defect-Pool'. Aus diesem Pool werden diejenigen Defekte gebildet, deren Bildungsenergie am niedrigsten ist. Bei geladenen Defekten (D^+ , D^-) hängt diese von der Lage der Fermi-Energie E_F ab. Wird E_F durch Dotierung des a-Si:H verschoben, so werden bei n-leitenden Proben D^- und bei p-leitenden Proben D^+ -Zustände erzeugt. Unter Beleuchtung nimmt nach [Santos et al. 91] die Defektbildungsenergie aufgrund der Verschiebung der Quasi-Fermi-Energien für Elektronen und Löcher ab, so daß metastabile D^- und D^+ -Defekte erzeugt werden.

Diese Vorstellungen werden jedoch durch experimentelle Ergebnisse von Isoya und Mitarbeitern [Isoya et al. 93, Yamasaki et al. 97] in Zweifel gezogen. Sie führten mit gepulster ESR ESEEM-Messungen an a-Si:D und a-Si:H durch. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse für beide Filmtypen wurde von den Autoren so gedeutet, daß sowohl native als auch metastabile Defekte in a-Si:D bevorzugt in deuteriumarmen Bereichen der Proben ausgebildet werden (Abstand DB - Deuterium $> 3 \text{ \AA}$ [Yamasaki et al. 97]). Die Übertragung ihrer Ergebnisse auf a-Si:H spricht gegen die Existenz von Si-H-Si Dreizentrenbindungen und führt zu dem Schluß, daß der Wasserstoff in a-Si:H bei der Erzeugung metastabiler Defekte keine Rolle spielt. Diese Interpretation wurde durch Untersuchungen der spinabhängigen Rekombination von Brandt und Mitarbeitern [Brandt et al. 97] bestätigt. Ihre Ergebnisse deuten darauf hin, daß die metastabilen Defekte sogar mehr als 20 \AA vom nächsten Wasserstoffatom entfernt sind.

Als Alternative zu den Defektbildungsmodellen, die eine Beteiligung des Wasserstoffs fordern, wurde von Isoya und Yamasaki [Isoya et al. 93; Yamasaki et al. 96] ein Modell favorisiert, bei dem die neutralen Defekte durch Ladungsübertragung aus geladenen Defekten gebildet werden [Adler 83]. Doch auch diese Vorstellung erscheint wenig plausibel, da Degradationsuntersuchungen von a-Si:H mit gepulstem Licht Defektdichten von etwa 10^{18} cm^{-3} ergaben [Meaudre et al. 93; Stutzmann et al. 94]. Daß eine derart hohe Defektdichte bereits in Form geladener Defekte während der Deposition in a-Si:H eingebaut wird, erscheint sehr unwahrscheinlich. Eine insgesamt befriedigende Modellvorstellung zur mikroskopischen Ursache der Metastabilität steht bis jetzt noch aus.

Die Ergebnisse zur Änderung der Defektdichte bei Degradation der Schichten zeigen für die kathodisch deponierten Schichten im Zustand B ein N_D , welches vergleichbar ist mit den Defektdichten für anodisch deponiertes Material sowie für Schichten aus HWCVD. Die relative Zunahme von N_D im Vergleich zum Zustand A ist für die kathodischen und die Hochraten-HWCVD-Filme geringer als für Schichten aus anodischer PECVD und die bei moderaten Depositionsraten abgeschiedenen HWCVD-Filme der Universität Kaiserslautern.

Dieses Ergebnis ist konsistent mit anderen Untersuchungen, die zur Metastabilität von a-Si:H an der Universität Marburg durchgeführt wurden [Horn 92; Barth 93], sowie mit eigenen Messungen für andere Gruppen [Heintze et al. 96; Will 96a]. Diese ergaben, daß, unabhängig vom Herstellungsverfahren und von der Änderung der Depositionsparameter, alle untersuchten Schichten mit Dicken unter 1 μm nach der Photodegradation mit den Xe-Blitzlampen in oder nahe bei der B-Insel aus Abbildung 3.19. liegen. Die stärksten Abweichungen davon ergaben sich für die kathodisch deponierten PECVD-Schichten und die ebenfalls hier vorgestellten Schichten aus HWCVD.

Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens kann im Rahmen des Weak Bond-Dangling Bond Conversion Modells versucht werden. Unter der Annahme, daß der mikroskopische Mechanismus der Defekterzeugung die bimolekulare Rekombination optisch generierter Elektron-Loch Paare ist, erhält man für die Kinetik der Defektbildung [Stutzmann et al. 85; 94; Brandt & Stutzmann 94]:

$$\frac{dN_D}{dt_{ill}} = C_{sw} n p \quad (4.20)$$

Hierbei bezeichnet t_{ill} die Beleuchtungszeit, n und p sind die Dichten der photogenerierten Elektronen und Löcher, deren Lebensdauern und Dichten mit wachsender Defektdichte N_D abnehmen. C_{sw} beschreibt die Degradationsanfälligkeit (*degradation susceptibility*) des a-Si:H und ist für jede Probe eine Konstante. Nach Stutzmann hängt C_{sw} von den Depositionsbedingungen ab und nimmt mit steigender Bandlücke und steigendem E_0 zu [Stutzmann 97]. Die Lösung von Gleichung (4.20) für den Fall langer Belichtungszeit und Konstantlicht-Beleuchtung führt zu [Stutzmann et al. 85; 94]:

$$N_D \sim C_{sw} t_{ill}^{1/3} \quad (4.21)$$

Für gepulste Beleuchtung ändert sich der Exponent zu $1/2$ [Stutzmann et al. 91]. Die in der hier vorliegenden Arbeit degradierten Proben zeigen nur relativ geringe Unterschiede für die Bandlücke und die Urbach-Energie E_0 . Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß auch der Wert

von C_{sw} für diese Proben nur gering variiert. Deshalb sollte, sobald die photoinduzierten, metastabilen Defekte die Defektdichte in der Probe dominieren, der Wert von N_D für alle untersuchten Proben ähnlich und nur noch schwach zeitabhängig sein. Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die häufig beobachtete Sättigung von N_D in diesem Modell nicht erklärt werden kann [Stutzmann 97]. Dazu müssen zusätzliche Mechanismen, wie die thermische und/oder die lichtinduzierte Ausheilung von Defekten angenommen werden [Bube & Redfield 89; Santos et al. 91; Meaudre & Meaudre 92]. Eine Sättigung von N_D tritt dann auf, wenn die mit wachsendem ND abnehmende Defektbildungsrate den Wert der Ausheilrate erreicht.

Insgesamt läßt sich im Rahmen der Messgenauigkeit kein eindeutiger Unterschied zwischen den Defektdichten der hier untersuchten a-Si:H Schichten im degradierten Zustand feststellen. Zwar sind für die Schichten aus HWCVD und kathodischer PECVD vereinzelt geringere Defektdichten gefunden worden, die 'besten' Schichten waren jedoch zumeist solche mit Schichtdicken etwas über 1 µm. Bevor eine endgültige Aussage hinsichtlich einer möglicherweise erhöhten Stabilität dieser Filme gemacht werden kann, müssen diese Untersuchungen mit Filmen geringerer Schichtdicke wiederholt werden.

Auch aus den Ergebnissen zur ambipolaren Diffusionslänge lassen sich ähnliche Schlüsse über die Qualität der a-Si:H-Schichten ableiten, wie aus der Defektdichte. Interessant hierbei ist die gute Korrelation von Defektdichte und L_{amb} , $L_{amb} \sim N_D^{-0,36}$ (Abbildung 3.22.). Diese Abhängigkeit kann leicht verstanden werden, wenn man bedenkt, daß die Dangling Bonds in a-Si:H als Rekombinationszentren dienen [Street et al. 78]. Nach Gleichung (3.2) gilt für die ambipolare Diffusionslänge $L_{amb} \sim \tau_h^{0,5}$, wobei τ_h die Lebensdauer der Löcher bezeichnet. Nimmt man an, daß $\tau_h \sim N_D^{-1}$ gilt, so ergibt sich $L_{amb} \sim N_D^{-0,5}$. Der Unterschied zwischen dieser Potenz und dem experimentell gefundenen Wert von -0,36 läßt vermuten, daß τ_h nach einem etwas schwächeren Potenzgesetz als angenommen von N_D abhängt.

Ein Erklärungsversuch von Haag [Haag 95] zum Einfluß der Depositionsparameter auf die Diffusionslänge im Zustand A führte zu der Vorstellung, daß die Größe der Diffusionslänge durch das auftretende Ionenbombardement bestimmt wird. Dementsprechend zeigen die HWCVD-Schichten, die während der Deposition überhaupt keinem Ionenbombardement ausgesetzt sind, hohe Diffusionslängen, während L_{amb} für die Filme aus kathodischer PECVD besonders gering ist. Als mögliche mikroskopische Ursache betrachtet Haag eine Verdichtung des a-Si:H-Netzwerkes durch das auftretende Bombardement mit höherenergetischen Ionen, und eine daraus resultierende geringere Beweglichkeit μ der Ladungsträger, die an dem dichteren

Netzwerk stärker gestreut werden könnten. Diese Vorstellung erscheint jedoch wenig plausibel. Wie bereits im vorigen Absatz gesagt wurde, beobachtet man eine klare Abhängigkeit der Diffusionslänge von N_D (Abbildung 3.22.). Die im Zustand B beobachtete Angleichung der ambipolaren Diffusionslängen erfolgt somit als Konsequenz der Angleichung der Defektdichten für die unterschiedlich deponierten Schichten. Ein Einfluß der Depositionsparameter auf die Diffusionslänge im Zustand A ist nur insoweit erkennbar, wie durch eine Änderung der Depositionsbedingungen die Defektdichte verändert wird. Da die verschiedenen Proben im Zustand B vergleichbare Defektdichten zeigen (Abbildung 3.19.), gilt dies auch für die Diffusionslängen.

4.4. Schlußbemerkungen und Ausblick

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen zu den elektronischen Eigenschaften und der Stabilität kann geschlossen werden, daß es möglich ist, mit der kathodischen PECVD a-Si:H-Schichten guter Qualität bei Depositionsraten bis zu 31 Å/s abzuscheiden. Diese Schichten zeigen zwar im undegradierten Zustand A etwas schlechtere elektronische Eigenschaften als Filme aus anderen Herstellungsverfahren, im degradierten Zustand B zeigen die Filme aus allen Depositionsverfahren jedoch vergleichbare Ergebnisse.

Im Rahmen großtechnischer Fertigungsverfahren zur Herstellung von Solarzellen können jedoch nur begrenzt Vorteile durch die Nutzung der kathodischen PECVD erwartet werden. Neben technischen Problemen, die eine Umstellung von anodischer zu kathodischer Konfiguration mit sich bringen würde, können bei der Erhöhung der Substrattemperatur auf die für kathodische Schichten optimalen 350°C erhebliche Oxidationserscheinungen an den transparenten Kontakten (TCO's), die als Substrate für amorphe Solarzellen allgemein gebräuchlich sind, auftreten. Hier könnte jedoch der Einsatz von Zinkoxid (ZnO) gegenüber Indium-Zinn-Oxid (ITO) eine vielversprechende Alternative bieten [Abel et al. 93]. Der entscheidende Nachteil der kathodischen Schichten liegt hier jedoch in der geringen Diffusionslänge im Zustand A.

Insgesamt muß aus den hier vorliegenden Ergebnissen geschlossen werden, daß keine entscheidende Verbesserung der elektronischen Qualität bei den untersuchten Filmen aus verschiedenen Herstellungsverfahren gefunden werden konnte. Als wirklich interessanter Aspekt erscheint die Möglichkeit, Material aus kathodischer Deposition als Photorezeptor in Fotokopierern oder Laserdruckern einzusetzen. Aufgrund der Dicke dieser Bauelemente ($\approx 20 \mu\text{m}$) wäre deren Deposition bei den hier möglichen hohen Depositionsraten vorteilhaft. Die geringere elektronische Qualität der Schichten im Zustand A ist dabei unbedeutend, da aufgrund der Art der Anwendung primär eine niedrige Dunkelleitung der Schichten von Bedeutung ist.

Aufgrund der Ergebnisse zur Stabilität der hier untersuchten Schichten kann weiter geschlossen werden, daß sich keine klare Abhängigkeit der Eigenschaften im Zustand B von Herstellungsverfahren oder Depositionsbedingungen zeigt.

Insgesamt erscheint es deshalb sehr unwahrscheinlich, daß die Stabilität des a-Si:H durch Änderung der Depositionsbedingungen oder die Einführung neuer Herstellungsverfahren wesentlich verbessert werden kann. Unabhängig von der Optimierung des Materials können a-Si:H-Solarzellen jedoch durch eine Verbesserung des Designs noch optimiert werden. Das beste Beispiel hierfür sind die Erfolgsmeldungen der USSC-Gruppe um Guha [Guha et al. 94], denen es als erste gelang, ein Modul auf a-Si:H-Basis mit einem Wirkungsgrad über 10% im degradierten Zustand herzustellen. Durch die Verwendung verschiedener multi-junction-Konfigurationen konnten sie den stabilen Wirkungsgrad für Stapelzellen aus amorphem Silizium und amorphen Si-Verbindungen auf Werte zwischen 10 und 11,5% erhöhen [Guha 96 und Referenzen darin]. Als bisher bestes Ergebnis präsentierten sie eine a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H Dreifach-Stapelzelle mit einem Wirkungsgrad von 13,0% im Zustand B (Beleuchtung 1000 h mit AM 1,5) [Yang et al. 97]. Eine Extrapolation dieser Entwicklung läßt die Vermutung zu, daß hier auch noch 15% stabil erwartet werden können.

Anhang A - Depositionsparameter der verwendeten Proben aus kathodischer PECVD

Bezeichnungen wie folgt: T_s : Substrattemperatur, U_0 : an das System angelegte rf-Spannung, p_{Rez} : Druck im Rezipienten, F: Gasfluß, P: in das System Matchbox/Reaktor eingekoppelte Leistung, r: Depositionsrate, d: Schichtdicke.

Probe	$T_s/^\circ\text{C}$	U_0/V	$p_{\text{Rez}}/\text{mbar}$	F/sccm	P/W	$r/\text{\AA s}^{-1}$	$d/\mu\text{m}$
7	430	265	0,15	16	23	17,7	1,06
9	380	265	0,125	25	30	18,6	1,67
10	380	330	0,15	23	42-52	23,4	1,46
11	380	265	0,2	15	30	20,7	1,24
13	380	265	0,1	16	25	11,2	1,01
14	380	265	0,05	8,5	22	2,6	0,31
15	380	265	0,175	21	31	20,3	1,22
16	430	265	0,1	15	23	5,4	0,98
17	430	265	0,205	9,5	30	20,0	2,4
19	300	265	0,15	18	29	16,0	0,96
20	250	265	0,15	-	29-31	19,5	1,17
25	380	133	0,15	16,3	7-8	7,5	1,80
26	380	200	0,15	17	15,5-16,5	13,9	1,67
27	380	330	0,15	18	40	23,7	0,71
30	300	265	0,15	14,3	30	18,8	0,79
31	250	265	0,15	14,3	31	20,2	0,85
33	300	330	0,15	12	41	19,0	0,57
39	380	265	0,155	15,7	28	17,6	0,74
43	300	265	0,155	21,4	30	22,1	0,93
50	350	265	0,15	18	25	20,5	1,23
51	350	265	0,15	16	25	20,5	1,23
52	350	265	0,15	18	25	21,8	1,31

Probe	T _S /°C	U ₀ /V	p _{Rez} /mbar	F/sccm	P/W	r/Ås ⁻¹	d/μm
53	350	265	0,155	8	22	16,3	0,98
54	350	265	0,1	8	19	9,2	0,55
55	350	265	0,2	16	25	22,8	1,37
57	250	265	0,15	14	26	25,5	1,56
58	300	265	0,15	15	22	20,0	1,20
59	350	265	0,15	15	22	18,7	1,12
60	400	265	0,15	14	22	18,2	1,09
61	450	265	0,15	14	21	16,3	0,89
62	350	330	0,15	15	34-36	22,8	1,37
63	350	400	0,15	15	45-49	26,0	1,56
64	350	265	0,15	14,3	22	18,8	0,79
66	350	200	0,15	14	14-15	15,5	1,86
67	350	133	0,15	14,5	7	9,1	1,09
68	200	133	0,15	13,5	8	11,2	1,34
69	350	400	0,15	15,7	50	25,2	1,06
70	300	133	0,15	13,5	9-11	8,8	1,06
71	300	400	0,15	15,7	50	27,4	1,15
72	450	400	0,15	18,3	48	19,5	0,82
73	250	400	0,15	15	52	24,1	1,01
74	350	400	0,15	16	62	27,3	0,82
75	350	133	0,15	12,9	≈ 6	8,1	0,68
78	350	400	0,15	14	41	24,6	0,74
79	350	330	0,15	15	33	21,9	0,79
81	350	265	0,15	14,3	22	18,2	0,76
82	350	400	0,15	13,7	48-55	25,0	15,0
83	350	200	0,15	11,7	13-14	14,8	12,0
84	350	400	0,15	14	47	26,4	0,79
85	350	265	0,15	12,2	20-21	19,1	11,5

Probe	$T_s/^\circ\text{C}$	U_0/V	$p_{\text{Rez}}/\text{mbar}$	F/sccm	P/W	$r/\text{\AA s}^{-1}$	$d/\mu\text{m}$
86	350	133	0,15	12,11	6-7	8,5	9,2
87	350	133	0,15	13,17	5,5-6,5	8,0	2,87
88	350	200	0,15	13,14	12-14	14,6	3,06
89	350	265	0,15	13,2	22	19,3	2,9
90	350	330	0,15	13,5	37	23,4	2,81
91	350	400	0,15	14,7	49	26,8	2,73
92	200	400	0,15	15,5	50-58	30,9	3,71
93	250	400	0,15	15,0	50-58	28,7	3,44
94	300	400	0,15	15,5	50-58	27,8	3,33
95	400	400	0,15	15,0	49-57	25,2	3,02
96	450	400	0,15	13,6	48-58	21,7	3,25

Anhang B - Basis-Charakterisierung

Bezeichnungen wie folgt: T_s : Substrattemperatur, U_s : Sheath-Spannung, vgl. Kapitel 2.1.1., r : Depositionsrate, E_{03} : Optische Bandlücke, E_0 : Urbach-Energie, E_C-E_F : Lage der Fermienergie relativ zur Leitungsbandkante, σ_d , σ_{ph} : Dunkel- und Photoleitfähigkeit, α_D : Defektabsorption.

Probe	$T_s/^\circ\text{C}$	U_s/V	$r/\text{\AA}^{-1}\text{s}^{-1}$	E_{03}/eV	E_0/meV	E_C-E_F/eV	$\sigma_d/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{ph}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	α_D/cm^{-1}
7	430	255	17,7	1,56	65	0,693	$3,54 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	22,0
9	380	255	18,6	1,68	59	0,689	$4,04 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	3,2
10	380	320	23,4	1,68	56	0,688	$4,10 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	1,4
11	380	255	20,7	1,69	59	0,713	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	2,5
15	380	255	20,3	1,66	65	0,626	$4,50 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	4,0
16	430	255	5,4	1,53	64	0,670	$7,70 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	12,0
19	300	255	16,0	1,70	62	0,686	$4,50 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	1,8
20	250	255	19,5	1,72	60	0,641	$2,56 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	2,8
27	380	320	23,7	1,665	63	0,740	$5,70 \cdot 10^{-11}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	5,1
30	300	255	18,8	1,70	56	0,736	$6,46 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	1,9
31	250	255	20,2	1,68	62	0,740	$5,30 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	1,9
33	300	320	19,0	1,72	66	0,748	$4,16 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	2,0
39	380	255	17,6	1,66	54	0,706	$2,10 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	6,0
43	300	255	22,1	1,70	59	0,709	$1,90 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	3,0
50	350	255	20,5	1,70	56	0,737	$6,33 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1,3
51	350	255	20,5	1,69	54	0,701	$2,54 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1,7
53	350	255	16,3	1,70	56	0,738	$6,09 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	2,2
54	350	255	9,2	1,67	58	0,733	$7,23 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	4,0
55	350	255	22,8	1,69	56	0,681	$5,56 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	2,1
63	350	385	26,0	1,70	58	0,731	$7,80 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,7
64	350	255	18,8	1,685	56	0,709	$1,80 \cdot 10^{-11}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	2,0
66	350	192	15,5	1,68	63	0,695	$3,16 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1,6
67	350	128	9,1	1,65	60	0,656	$1,43 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	3,0
68	200	128	11,2	1,73	63	0,732	$7,50 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	1,6
69	350	385	25,2	1,725	56	0,732	$7,50 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	1,2

Probe	$T_s/^{\circ}\text{C}$	U_s/V	$r/\text{\AA}^{-1}\text{s}^{-1}$	E_{03}/eV	E_0/meV	E_C-E_F/eV	$\sigma_d/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{ph}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	α_D/cm^{-1}
71	300	385	27,4	1,74	57	0,700	$2,59 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	1,9
74	350	385	27,3	1,72	62	0,663	$1,10 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	2,3
78	350	385	24,6	1,66	49	0,300	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	5,0
82	350	385	25,0	-	48	0,719	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,4
84	350	385	26,4	1,71	53	0,500	$5,03 \cdot 10^{-7}$	-	2,0
87	350	128	8,0	1,67	59	0,667	$9,40 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	1,6
88	350	192	14,6	1,69	59	0,683	$5,15 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	1,7
89	350	255	19,3	1,71	59	0,699	$2,70 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	1,6
90	350	320	23,4	1,73	59	0,702	$2,43 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1,1
91	350	385	26,8	1,74	56	0,725	$9,90 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,8
92	200	385	30,9	1,74	62	0,730	$8,28 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	2,6
93	250	385	28,7	1,75	65	0,744	$4,67 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	1,1
94	300	385	27,8	1,74	60	0,706	$2,07 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1,0
95	400	385	25,2	1,70	60	0,697	$2,98 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1,6
96	450	385	21,7	1,61	67	0,683	$5,08 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	7,5

Anhang C - Elektrooptische Eigenschaften von a-Si:H aus kathodischer PECVD

Bezeichnungen wie folgt: Zustand A: nach Deposition, Zustand B: nach Degradation (15 h beidseitige Beleuchtung mit Xenon-Blitzlampen); E_C-E_F : Lage der Fermienergie relativ zur Leitungsbandkante, σ_d , σ_{ph} : Dunkel- und Photoleitfähigkeit, $\eta\mu\tau$: effektives $\eta\mu\tau$ -Produkt, α_D : Defektabsorption. Proben mit Schichtdicken deutlich über 1 μm wurden nicht degradiert, da durch die hohe Absorption keine gleichmäßige Alterung im Volumen der Schicht erfolgt wäre.

Zustand A						Zustand B				
Nr	E_C-E_F /eV	σ_d / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	σ_{ph} / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\eta\mu\tau$ / cm^2V^{-1}	α_D / cm^{-1}	E_C-E_F /eV	σ_d / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	σ_{ph} / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\eta\mu\tau$ / cm^2V^{-1}	α_D / cm^{-1}
7	0,693	$3,54 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-8}$	22					
10	0,688	$4,10 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	1,4	0,762	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$3,52 \cdot 10^{-8}$	4,5
11	0,713	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$8,21 \cdot 10^{-7}$	2,5	0,769	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$2,36 \cdot 10^{-8}$	8,5
15	0,626	$4,50 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	4,0	0,783	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$2,30 \cdot 10^{-8}$	10,0
19	0,686	$4,50 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	1,8	0,788	$8,9 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$1,51 \cdot 10^{-8}$	7,0
20	0,641	$2,56 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$	2,8	0,753	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$	7,5
27	0,740	$5,70 \cdot 10^{-11}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	5,1	0,649	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,25 \cdot 10^{-8}$	8,5
30	0,736	$6,46 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$	1,7	0,769	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-8}$	7,0
31	0,740	$5,30 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,51 \cdot 10^{-7}$	1,9	0,805	$4,6 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$8,46 \cdot 10^{-9}$	9,8
33	0,748	$4,16 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	2,0	0,722	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$8,39 \cdot 10^{-9}$	12,0
39	0,706	$2,10 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-7}$	6,0	0,772	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$1,88 \cdot 10^{-8}$	14,0
43	0,709	$1,90 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$6,42 \cdot 10^{-7}$	3,0					
50	0,737	$6,33 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$6,31 \cdot 10^{-7}$	1,3					
51	0,701	$2,54 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	1,7					
53	0,738	$6,09 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$8,30 \cdot 10^{-7}$	2,2					
54	0,733	$7,23 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	4,0	0,730	$8,4 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$5,58 \cdot 10^{-9}$	18,0
55	0,681	$5,56 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	2,1					
63	0,731	$7,80 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$2,12 \cdot 10^{-7}$	0,7					
64	0,709	$1,80 \cdot 10^{-11}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$	2,0					
66	0,695	$3,16 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,97 \cdot 10^{-7}$	1,6					

Zustand A						Zustand B				
Nr	$E_C - E_F$ /eV	$\sigma_d /$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{ph} /$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\eta \mu \tau /$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}$	$\alpha_D /$ cm^{-1}	$E_C - E_F$ /eV	$\sigma_d /$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{ph} /$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\eta \mu \tau /$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}$	$\alpha_D /$ cm^{-1}
67	0,656	$1,43 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-6}$	3,0					
68	0,732	$7,50 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$	1,6					
69	0,732	$7,50 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$7,42 \cdot 10^{-7}$	1,2	0,693	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	14,0
71	0,700	$2,59 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5,34 \cdot 10^{-7}$	1,9	0,747	$4,3 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$6,36 \cdot 10^{-9}$	11,4
74	0,671	$1,10 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-7}$	2,3	0,811	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$7,75 \cdot 10^{-9}$	15,0
82	0,719	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$5,27 \cdot 10^{-7}$	0,4					
87	0,667	$9,40 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	1,6					
88	0,683	$5,15 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	1,7					
89	0,699	$2,70 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	1,6					
90	0,702	$2,43 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	1,1					
91	0,725	$9,90 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$	0,8					
92	0,730	$8,28 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$	2,6					
93	0,744	$4,67 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	1,1					
94	0,706	$2,07 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	1,0					
95	0,697	$2,98 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	1,6					
96	0,683	$5,08 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$3,89 \cdot 10^{-7}$	7,5					

Anhang D - Anodisch abgeschiedene PECVD Schichten

Bezeichnungen in allen drei Tabellen wie zuvor

Depositionsparameter

Probe	$T_s/^\circ\text{C}$	Gas	$p_{\text{rez}}/\text{mbar}$	P/W	$r/\text{\AA}^{-1}\text{s}^{-1}$	$d/\mu\text{m}$
Pi5 ⁺	250	100% SiH ₄	0,11	10,5 $U_s=15,6\text{V}$	2,1	1,0
Pi6 ⁺	250	100% SiH ₄	0,11	10,5 $U_s=15,6\text{V}$	2,1	1,0
Ro2 [#]	250	40% SiH ₄ , 60% He	0,733	15	10,0	1,2
Ro4 [#]	350	100% SiH ₄	0,053	2	1,45	0,8

Herkunft: + Universität Marburg, Klaus Pierz.

Palaiseau, Frankreich, P. Roca i Cabarrocas,

Originalbezeichnungen : Ro2 = 305183, Ro4 = 304141 [Morin et al. 94].

Basis-Charakterisierung

Probe	$T_s/^\circ\text{C}$	Gas	$r/\text{\AA}^{-1}\text{s}^{-1}$	E_{03}/eV	E_0/meV	E_C-E_F/eV	$\sigma_d/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{ph}}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	α_D/cm^{-1}
Pi5	250	SiH ₄	2,1	1,70	50	0,72	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,7
Pi6	250	SiH ₄	2,1	1,68	49	0,74	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	0,7
Ro2	250	SiH ₄ /He	10,0	1,67	49	0,80	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	1,0
Ro4	350	SiH ₄	1,45	1,66	56	0,80	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	1,8

Eigenschaften vor und nach der Degradation

Zustand A						Zustand B				
No.	E_C-E_F/eV	$\sigma_d/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{ph}}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\eta\mu\tau/\text{cm}^2\text{V}^{-1}$	α_D/cm^{-1}	E_C-E_F/eV	$\sigma_d/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{ph}}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\eta\mu\tau/\text{cm}^2\text{V}^{-1}$	α_D/cm^{-1}
Pi5	0,72	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,7	0,76	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	9,0
Pi6	0,74	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,7	0,79	$7,0 \cdot 10^{-12}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	10,0
Ro2	0,80	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	1,0	0,82	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	9,0
Ro4	0,80	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	1,8	0,76	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	10,0

Anhang E - HWCVD Proben

Bezeichnungen in den Tabellen wie zuvor

Basis-Charakterisierung

No.	$T_s/^{\circ}\text{C}$	$r/\text{\AA}^{-1}\text{s}^{-1}$	$d/\mu\text{m}$	E_{03}/eV	E_C-E_F/eV	$\sigma_d/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{ph}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	α_D/cm^{-1}
S1 [♦]	400	22	0,53	1,68	0,613	$7,60 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	5,0
S2 [♦]	400	23,7	0,78	1,68	0,675	$6,80 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	3,0
S4 [♦]	400	23,5	0,56	1,68	0,721	$1,10 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	2,0
S5 [♦]	400	23,4	0,91	1,69	0,645	$2,20 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	8,0
S6 [♦]	400	40	1,2	1,66	0,745	$4,70 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	1,6
S7 [♦]	400	21,4	0,51	1,68	0,691	$3,80 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	1,8
N35 [*]	506	7,7	1,15	1,65	0,750	$3,78 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	1,9
189 [▣]	350	7,9	1,47	1,72	0,810	$4,00 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,3
377 [▣]	200	3,7	0,76	1,73	0,820	$2,60 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,5
401 [▣]	270	8,3	1,24	1,72	0,830	$1,50 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	0,2

Herkunft: ♦ Universität Stuttgart, die Originalbezeichnungen sind nicht bekannt.

✕ NREL, Originalbezeichnung THD35.

▣ Universität Kaiserslautern, siehe auch [Haag 95].

Eigenschaften vor und nach der Degradation

Probe		Zustand A				Zustand B				
No.	E _C -E _F /eV	σ _d / Ω ⁻¹ cm ⁻¹	σ _{ph} / Ω ⁻¹ cm ⁻¹	ημτ/ cm ² V ⁻¹	α _D / cm ⁻¹	E _C -E _F /eV	σ _d / Ω ⁻¹ cm ⁻¹	σ _{ph} / Ω ⁻¹ cm ⁻¹	ημτ/ cm ² V ⁻¹	α _D / cm ⁻¹
S1	0,613	7,6·10 ⁻⁹	2,7·10 ⁻⁶	4,0·10 ⁻⁷	5,0	0,682	5,4·10 ⁻¹⁰	1,8·10 ⁻⁷	2,78·10 ⁻⁸	14,0
S2	0,675	6,8·10 ⁻¹⁰	2,5·10 ⁻⁶	5,7·10 ⁻⁷	3,0	0,735	6,7·10 ⁻¹¹	1,9·10 ⁻⁷	4,34·10 ⁻⁸	9,0
S4	0,721	1,1·10 ⁻¹⁰	7,5·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻⁷	2,0	0,726	9,6·10 ⁻¹¹	1,3·10 ⁻⁷	2,75·10 ⁻⁸	8,0
S5	0,645	2,2·10 ⁻⁹	1,1·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁶	8,0	0,763	2,3·10 ⁻¹¹	9,9·10 ⁻⁸	2,58·10 ⁻⁸	9,7
S6	0,745	4,7·10 ⁻¹¹	1,7·10 ⁻⁶	5,4·10 ⁻⁷	1,6	0,740	5,7·10 ⁻¹¹	1,5·10 ⁻⁷	4,86·10 ⁻⁸	4,8
S7	0,691	3,8·10 ⁻¹⁰	5,4·10 ⁻⁶	9,7·10 ⁻⁷	1,8	0,763	2,7·10 ⁻¹¹	1,1·10 ⁻⁷	1,86·10 ⁻⁸	8,5
N35	0,750	3,8·10 ⁻¹¹	3,7·10 ⁻⁷	1,1·10 ⁻⁷	1,9	0,739	5,9·10 ⁻¹¹	8,4·10 ⁻⁸	2,50·10 ⁻⁸	17,0
189	0,810	4,0·10 ⁻¹²	1,2·10 ⁻⁷	5,0·10 ⁻⁸	0,3	0,820	3,0·10 ⁻¹²	3,0·10 ⁻⁸	1,30·10 ⁻⁸	5,0
377	0,820	2,6·10 ⁻¹²	2,0·10 ⁻⁷	5,0·10 ⁻⁸	0,5	0,820	3,0·10 ⁻¹²	4,6·10 ⁻⁸	1,20·10 ⁻⁸	5,0

Probe		Zustand A				Zustand B				
No.	E_C-E_F /eV	$\sigma_d/$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{ph}/$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\eta\mu\tau/$ cm^2V^{-1}	$\alpha_D/$ cm^{-1}	E_C-E_F /eV	$\sigma_d/$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{ph}/$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\eta\mu\tau/$ cm^2V^{-1}	$\alpha_D/$ cm^{-1}
401	0,830	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	0,2	0,820	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	6,0

Anhang F - Ambipolare Diffusionslängen

Bezeichnungen wie folgt: L_{amb} : ambipolare Diffusionslänge, Typ : A= anodische PECVD, K= kathodische PECVD, H= HWCVD, andere Bezeichnungen wie zuvor.

Probe		Zustand A*			Zustand B			
No.	d/ μm	E_C-E_F /eV	$\eta\mu\tau/\text{cm}^2\text{V}^{-1}$	L_{amb}/nm	E_C-E_F /eV	$\eta\mu\tau/\text{cm}^2\text{V}^{-1}$	L_{amb}/nm	Typ
10	1,46	0,704	$2,25 \cdot 10^{-6}$	153	0,762	$3,52 \cdot 10^{-8}$	113,3	K
11	1,24	0,714	$8,21 \cdot 10^{-7}$	155	0,768	$2,36 \cdot 10^{-8}$	95,25	K
31	0,85	0,740	$4,51 \cdot 10^{-7}$	109,8	0,805	$8,46 \cdot 10^{-9}$	57,1	K
S7	0,51	0,691	$9,65 \cdot 10^{-7}$	-	0,763	$1,86 \cdot 10^{-8}$	59,0	H
189	1,47	0,810	$5,00 \cdot 10^{-8}$	324,6	0,820	$1,30 \cdot 10^{-8}$	127,6	H
377	0,76	0,820	$5,00 \cdot 10^{-8}$	263,45	0,820	$1,20 \cdot 10^{-8}$	104,35	H
401	1,24	0,830	$7,60 \cdot 10^{-8}$	330,85	0,820	$1,40 \cdot 10^{-8}$	111,1	H
Pi5	1,0	0,720	$1,80 \cdot 10^{-7}$	291	0,760	$2,70 \cdot 10^{-8}$	115,55	A
Pi6	1,0	0,740	$2,30 \cdot 10^{-7}$	280	0,790	$2,30 \cdot 10^{-8}$	104,1	A
Ro2	(0,8)	0,800	$1,20 \cdot 10^{-7}$	229	0,760	$2,20 \cdot 10^{-8}$	105,7	A
Ro4	0,8	0,800	$1,10 \cdot 10^{-7}$	-	0,760	$1,60 \cdot 10^{-8}$	93,0	A

Anhang G - Ergebnisse der FTIR-Messungen

Bezeichnungen wie folgt: $C_H(P)$: Wasserstoffkonzentration - bestimmt aus dem 630 cm^{-1} -Peak (SiH Pendelschwingung); $C_H(S)$: Wasserstoffkonzentration - bestimmt aus dem 2000 cm^{-1} -Peak (SiH Streckschwingung); andere Bezeichnungen wie zuvor. Nähere Erläuterungen finden sich in Kapitel 3.4.

Probe	$T_s/^{\circ}\text{C}$	U_s/V	E_{03}/eV	$C_H(P)/\text{cm}^{-3}$	$C_H(P)/\%$	$C_H(S)/\text{cm}^{-3}$	$C_H(S)/\%$
87	350	128	1,67	$3,0 \cdot 10^{21}$	6,0		
88	350	192	1,69	$8,0 \cdot 10^{20}$	1,6		
89	350	255	1,71	$4,0 \cdot 10^{21}$	8,0		
90	350	320	1,73	$4,0 \cdot 10^{21}$	8,0		
91	350	385	1,74	$5,5 \cdot 10^{21}$	11,0	$3,8 \cdot 10^{21}$	7,6
92	200	385	1,74	$7,3 \cdot 10^{21}$	14,6	$7,4 \cdot 10^{21}$	14,8
93	250	385	1,75	$7,0 \cdot 10^{21}$	14,0	$6,9 \cdot 10^{21}$	13,8
94	300	385	1,74	$6,0 \cdot 10^{21}$	12,0	$6,0 \cdot 10^{21}$	12
91	350	385	1,74	$5,5 \cdot 10^{21}$	11,0	$3,8 \cdot 10^{21}$	7,6
95	400	385	1,70	$3,7 \cdot 10^{21}$	7,4	$5,0 \cdot 10^{21}$	10
96	450	385	1,61	$2,5 \cdot 10^{21}$ - $0,55 \cdot 10^{21}$	5,0 - 1,1	$1,5 \cdot 10^{21}$ - $0,33 \cdot 10^{21}$	3,0 - 0,66

Anhang H - Spezifikation der Prozeßgase

Verunreinigung		Messer Griesheim Silane Ultra High Purity	Praxair Silane Ultraplus II
Methan	(CH ₄)	< 0,1 ppm	< 10 ppb
Ethan	(C ₂ H ₆)	< 0,1 ppm	
Propan	(C ₃ H ₈)	< 0,1 ppm	
Chlorsilan	(SiCl ₄)	< 0,5 ppm	je < 50 ppb
Edelgase		< 1 ppm	He < 0,5 ppm
Alkylsilane		< 1 ppm	
Sauerstoff	(O ₂)	< 1 ppm	< 30 ppb
Wasser	(H ₂ O)	< 1 ppm	0,3 ppm
Kohlenmonoxid und Kohlendioxid	(CO, CO ₂)	< 1 ppm	< 20 ppb
Disilan	(Si ₂ H ₆)	< 5 ppm	
Wasserstoff	(H ₂)	< 30 ppm	20 ppm
Stickstoff	(N ₂)	< 2 ppm	0,7 ppm
spezifischer Widerstand von epitaktisch gewachsenen Schichten		> 3000Ωcm	8000Ωcm

Literaturverzeichnis

- [Abel et al. 93] C.D.Abel, G.H.Bauer, N.Bernhard, K.Eberhardt, M.Heintze, F.Kessler, E.Lotter, H.D.Mohring, C.E.Nebel, M.B.Schubert, G.Schumm, H.C.Weller & R.Zedlitz, *‘Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem Silizium’*, Abschlussbericht BMFT-Projekt 0328327D, Universität Stuttgart (1993)
- [Abelson 93] J.R.Abelson, *Appl. Phys. A*, **56** (1993) 493
- [Adler 83] D.Adler, *Solar Cells*, **9** (1983) 133
- [Angus et al. 86] J.C.Angus, P.Koidl & S.Domitz in J.Mort & F.Jansen (hrsg.) *‘Plasma Deposited Thin Films’* CRC Press (1986)
- [Babras et al. 90] S.Babras, S.V.Rajarshi, R.O.Dusane, V.G.Bhide & S.T.Kshirsagar, *J. Non-Cryst. Sol.*, **119** (1990) 342
- [Banerjee et al. 93] R.Banerjee, S.N.Sharma, S.Chattophadyay A.K.Batabyal & A.K.Barua, *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 4540
- [Barth 93] A.Barth, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg (1993)
- [Beeman et al. 85] D.Beeman, R.Tsu & M.F.Thorpe, *Phys. Rev. B*, **32** (1985) 874
- [Benoit-Cattin & Bernard 68] P.Benoit-Cattin & L.C.Bernard, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 5723
- [Beyer & Hoheisel 83] W.Beyer & M.Hoheisel, *Solid State Commun.*, **47** (1983) 573
- [Brandt & Stutzmann 94] M.S.Brandt & M.Stutzmann, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 2507
- [Brandt et al. 97] M.S.Brandt, M.W.Bayerl, C.F.O.Graeff & M.Stutzmann, vorgestellt auf der ICAMS 17 (1997); Conference Proceedings werden veröffentlicht in *J. Non-Cryst. Sol.*
- [Böhm & Perrin 91] C.Böhm & J.Perrin, *J. Phys. D*, **24** (1991) 865
- [Böhm et al. 93] C.Böhm, J.Perrin & P.Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 2578
- [Bube & Redfield 89] R.H.Bube & D.Redfield, *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 3074
- [Bubenzer et al. 83] A.Bubenzer, B.Dischler, G.Brandt & P.Koidl, *J. Appl. Phys.*, **54** (1983) 4590
- [Carasco & Spear 83] F.Carasco & W.E.Spear, *Phil. Mag. B*, **47** (1983) 495
- [Carlson 84] D.E.Carlson in [Willardson & Beer 84] Part D
- [Carius 96] R.Carius, *persönliche Mitteilung*, (1996)
- [Chattophadyay & Banerjee 94] S.Chattophadyay & R.Banerjee, *Sol. Energy Mat.*, **36** (1994) 65
- [Coburn & Kay 72] J.W.Coburn & E.Kay, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 4965
- [Collins & Pawlowski 86] R.W.Collins & A.Pawlowski, *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 1160
- [Conde et al. 92] J.P.Conde, K.K.Chan, J.M.Blum, M.Arienzo & J.J.Cuomo, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 3981
- [Curtins et al. 87] H.Curtins, N.Wyrsh & A.Shah, *Electron. Lett.*, **23** (1987) 228
- [Dixit et al. 95] P.N.Dixit, O.S.Panwar, B.S.Satyanarayan & R. Bhattacharyya, *Sol. Energy Mat.*, **37** (1995) 143

- [den Boer et al. 84] W. den Boer, M.J.Geerts, M.Ondris, & H.M.Wentrick, *J. Non-Cryst. Sol.*, **66** (1984) 363
- [Doughty & Gallagher 90a] D.A.Doughty & A.Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 139
- [Doughty & Gallagher 90b] D.A.Doughty & A.Gallagher, *Phys.Rev. A*, **42** (1990) 6166
- [Doughty et al. 90] D.A.Doughty, J.R.Doyle, G.H.Lin & A.Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 6220
- [Doyle et al. 88] J.R.Doyle, R.Robertson, G.H.Lin, M.Z.He & A.Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 4375
- [Doyle et al. 90] J.R.Doyle, D.A.Doughty & A.Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 4375
- [Drevillon & Toulemonde 85] B.Drevillon & M.Toulemonde, *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 535
- [Dutta et al. 92] J.Dutta, K.Hasezaki, S.Mashima, P.J.McElheny, A.Suzuki, G.Ganguly & A.Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L299
- [Ewald et al. 79] D.Ewald, M.Milleville & G.Weiser, *Phil. Mag. B*, **40** (1979) 291
- [Fuhs 93] W.Fuhs, in D.Meissner (hrsg.) 'Solarzellen', Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1993) 59
- [Fukuda et al. 84] N.Fukuda, S.Ogawa, K.Abe, Y.Ohasi & S.Kobayasi, *Proc. 1st Int'l PV Sci. & Eng. Conf.*, (1984) 107
- [Gallagher & Scott 87] A.Gallagher & J.Scott, *Solar Cells*, **21** (1987) 147
- [Gallagher 88] A.Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 2406
- [Gallagher et al. 90] A.Gallagher, D.A.Doughty & J.R.Doyle, *Annual Technical Report*, SERI/TP-211-3747 (1990)
- [Ganguly & Matsuda 92] G.Ganguly & A.Matsuda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **258** (1992) 39
- [Ganguly & Matsuda 93] G.Ganguly & A.Matsuda, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 3661
- [Ganguly & Matsuda 93a] G.Ganguly & A.Matsuda, *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166** (1993) 31
- [Ganguly et al. 94] G.Ganguly, H.Nishio & A.Matsuda, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 3581
- [Guha et al. 92] S.Guha, J.Yang, S.Jones, Y.Chen & D.Williamson, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1444.
- [Guha et al. 94] S.Guha, J.Yang, A.Banerjee, T.Glatfelter, K.Hoffman, S.R.Ovshinsky, M.Izu, H.C.Ovshinsky & X.Deng, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **336** (1994) 645
- [Guha et al. 95] S.Guha, X.Xu, J.Yang & A.Banerjee, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 595
- [Guha 96] S.Guha, *J. Non-Cryst. Sol.*, **198-200** (1996) 1076
- [Haag 95] M.Haag, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern (1995)
- [Habashi et al. 90] N.Habashi, N.Nishikawa, M.Magane, S.Naito, T.Goto, A.Matsuda, C.Yamada & E.Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L505
- [Hamasaki et al. 84] T.Hamasaki, M.Ueda, A.Chayahara, M.Hirose & Y.Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984) 600
- [Heintze et al. 93] M.Heintze, R.Zedlitz & G.H.Bauer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **297** (1993) 49
- [Heintze et al. 96] M.Heintze, R.Zedlitz, H.N.Wanka & M.B.Schubert, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 2699

- [Hilgenberg 86] B.Hilgenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg (1986)
- [Hirose 84] M.Hirose in [Willardson & Beer 84] Part A
- [Hishikawa et al. 91] Y.Hishikawa, S.Tsuge, N.Nakamura, S.Tsuda, S.Nakano & Y.Kuwano, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 508
- [Hishikawa et al. 93] Y.Hishikawa, S.Tsuda, K.Wakisaka & Y.Kuwano, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 4227
- [Horn 92] E.Horn, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg (1992)
- [Horwitz 83] C.M.Horwitz, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** (1983) 60
- [Hudgens & Johncock 85] S.J.Hudgens & A.G.Johncock, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **49** (1985) 403
- [Ikeda et al. 96] T.Ikeda, I.S.Osborne N.Hata & A.Matsuda, *J. Non-Cryst. Sol.*, **198-200** (1996) 987
- [Isoya et al. 93] J.Isoya, S.Yamasaki, H.Okushi, A.Matsuda & K.Tanaka, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 7013
- [Itabashi et al. 90] N.Itabashi, N.Nishikawa, M.Magane, S.Naito, T.Goto, A.Matsuda, C.Yamata & E.Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L505
- [Jackson & Moyer 87] W.B.Jackson, M.D.Moyer, *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 6217
- [Kamei et al. 96] T.Kamei, N.Hata, A.Matsuda, T.Uchiyama, S.Amano, K.Tsukamoto, Y.Yoshioka & T.Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2380
- [Karg et al. 91] F.H.Karg, B.Hirschauer, W.Kasper & K.Pierz, *Sol. Energy Mat.*, **22** (1991) 169
- [Kasper et al. 92] W.Kasper, H. Böhm & B.Hirschauer, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 4168
- [Koenig & Maissel 70] H.R.Koenig & L.I.Maissel, *IBM J. Res. Develop.*, (1970) 168
- [Koidl et al. 89] P.Koidl, C.Wild, B.Dischler, J.Wagner & M.Ramsteiner, *Mat. Sci. Forum*, **52&53** (1989) 41
- [Krühler 93] W.Krühler, in D.Meissner (hrsg.) *'Solarzellen'*, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1993) 109
- [Kushner 88] M.J.Kushner, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 2532
- [Lenski 96] M.Lenski, *Dissertation*, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt (1996)
- [Lewis et al. 74] A.J.Lewis, G.A.N.Connell, W.Paul, J.R.Pawlik & R.J.Temkin in M.H. Brodsky & S.Kirkpartick (hrsg) *'Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors'*, AIP New York (1974) 27
- [Li et al. 92] Y.M.Li, I.An, M.Gunes, R.M.Dawson, R.W.Collins & C.R.Wronski, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **258** (1992) 57
- [Lin et al. 88] G.H.Lin, J.R.Doyle, M.He & A.Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 188
- [Lips 95] K.Lips, *persönliche Mitteilung*, (1995)
- [Lucovsky 79] G.Lucovsky, *Solid State Commun.*, **29** (1979) 571
- [Luft & Tsuo 93] W.Luft & Y.S.Tsuo, *'Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes'*, Marcel Dekker, New York (1993)
- [Madan et al. 80] A.Madan, W.Czubatyj, D.Adler, & M.Silver, *Phil. Mag. B*, **42** (1980) 257

- [Maeda et al. 95] K.Maeda, A.Kuroe & I.Umezu, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 10635
- [Mahan et al. 91] A.H.Mahan, B.P.Nelson, S.Salamon & R.S.Crandall *J. Non-Cryst. Sol.*, **137&138** (1991) 657
- [Maley & Lennin 87] N.Maley & J.S.Lennin, *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 1146
- [Maniv 88] S.Maniv, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 1022
- [Matsuda et al. 90] A.Matsuda, K.Nomoto, Y.Takeuchi, A.Suzuki, A.Yuuki & J.Perrin, *Surf. Sci.*, **227** (1990) 50
- [Meaudre & Meaudre 92] R.Meaudre & M.Meaudre, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 12134
- [Meaudre et al. 93] R.Meaudre, S.Vignoli, M.Meaudre & L.Chanel, *Phil. Mag. Lett.*, **68** (1993) 159
- [Morin et al. 94] P.Morin, C.Godet, B.Equer & P.Roca i Cabarrocas, *Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, (1994) 687
- [Nakata et al. 93] M.Nakata, S.Wagner & T.M.Peterson, *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166** (1993) 179
- [Nickel 91] N.Nickel, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg (1991)
- [Nuruddin et al. 94] A.Nuruddin, J.R.Doyle & J.R.Abelson, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 3123
- [Ouwens & Schropp 95] J.D.Ouwens & R.E.I.Schropp, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **377** (1995) 419
- [Papadopoulos et al. 93] P.Papadopoulos, A.Scholz, S.Bauer, B.Schröder & H.Oechsner, *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166** (1993) 87
- [Park et al. 89] H.R.Park, J.Z.Liu & S.Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 2658
- [Perrin et al. 88] J.Perrin, P.Roca i Cabarrocas, B.Allain & J.M.Friedt, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) 2041
- [Perrin et al. 89] J.Perrin, Y.Takeda, N.Hirano, Y.Takeuchi & A.Matsuda, *Surf. Sci.*, **210** (1989) 114
- [Perrin 91] J.Perrin, *J. Non-Cryst. Sol.*, **137&138** (1991) 639
- [Pierz 86] K.Pierz, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg (1986)
- [Pierz 90] K.Pierz, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg (1990)
- [Pierz et al. 91] K.Pierz, W.Fuhs & H.Mell, *Phil. Mag. B*, **63** (1991) 123
- [Pfleiderer et al. 84] H.Pfleiderer, W.Kusian & W.Krühler, *Solid State Commun.*, **49** (1984) 493
- [Poschenrieder 96] M.Poschenrieder, *persönliche Mitteilung*, (1996)
- [Ritter et al. 86] D.Ritter, K.Weiser & E.Zedlov, *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 791
- [Robertson & Gallagher 86] R.Robertson & A.Gallagher, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 3623
- [Roca i Cabarrocas et al. 90] P.Roca i Cabarrocas, P.Morin, J.Conde, V.Chu, J.Z.Liu, H.R. Park & S.Wagner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **192** (1990) 745
- [Roca i Cabarrocas et al. 91] P.Roca i Cabarrocas, P.Morin, J.Conde, J.Z.Liu, H.R. Park & S.Wagner, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 2942
- [Roca i Cabarrocas et al. 92] P.Roca i Cabarrocas, Y.Bouizem & M.L.Theye, *Phil. Mag. B*, **65** (1992) 1025
- [Roca i Cabarrocas 93] P.Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166** (1993) 37
- [Ross & Jaklik 84] R.C.Ross & J.Jaklik, *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 3785
- [Santos et al. 91] P.V.Santos, W.B.Jackson & R.A.Street, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 12800

- [Schmitt 83] J.P.M.Schmitt, *J. Non-Cryst. Sol.*, **59&60** (1983) 649
- [Shanks et al. 80] H.Shanks, C.J.Fang, L-Ley, M.Cardona, F.J.Demond & S.Kalbitzer, *phys. stat. sol. (b)*, **100** (1980) 43
- [Smith et al. 87] Z.E.Smith, V.Chu, K.Shepard, S.Aljishi, D.Slobodin, J.Kolodzey S.Wagner & T.L.Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 1521
- [Spear 89] W.E.Spear in H.Fritzsche (hrsg) '*Amorphous Silicon And Related Materials*' Part B, World Scientific Publishing, Singapore, (1989)
- [Staebler & Wronski 77] D.L.Staebler & C.R.Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977) 292
- [Street et al. 78] R.A.Street, J.C.Knights & D.K.Biegelsen, *Phys. Rev. B*, **18** (1978) 1880
- [Street 84] R.A.Street, *Phil. Mag. B*, **49** (1984) L15
- [Street & Winer 89] R.A.Street & K.Winer, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 6236
- [Street 91] R.A.Street, '*Hydrogenated Amorphous Silicon*', Cambridge University Press, Cambridge (1991)
- [Street 91a] R.A.Street, *Physica B*, **170** (1991) 69
- [Stuke 87] J.Stuke, *J. Non-Cryst. Sol.*, **97&98** (1987) 1
- [Stutzmann et al. 85] M.Stutzmann, W.B.Jackson & C.C.Tsai, *Phys. Rev. B.*, **32** (1985) 23
- [Stutzmann 87] M. Stutzmann, *Phil. Mag. B*, **56** (1987) 63
- [Stutzmann 89] M. Stutzmann, *Phil. Mag. B*, **60** (1989) 531
- [Stutzmann et al. 91] M.Stutzmann, J. Nunnenkamp, M.S.Brandt, A.Asano & M.C.Rossi, *J. Non-Cryst. Sol.*, **137&138** (1991) 231
- [Stutzmann et al. 94] M.Stutzmann, M.C.Rossi & M.S.Brandt, *Phys. Rev. B.*, **50** (1994) 11592
- [Stutzmann 97] M.Stutzmann, vorgestellt auf dem MRS Spring Meeting (1997), wird veröffentlicht in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*
- [Sumiya et al. 95] M.Sumiya, M.Kawasaki, J.Kočka & H.Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) L97
- [Tanaka & Matsuda 87] K.Tanaka & A.Matsuda, *Mat. Sci. Reports*, **2** (1987) 139
- [Tauc et al. 66] T.Tauc, R.Grigoriovici & A.Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, **15** (1966) 627
- [Tsai et al. 86] C.C.Tsai, J.C.Knights, G.Chang & B.Wacker, *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 2998
- [Tsuo et al. 87] Y.S.Tsuo, E.B.Smith & S.K.Deb, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 1436
- [Vaněček et al. 83] M.Vaněček, J.Kočka, J.Stuchlik, Z.Kožišek, O.Šticka & A.Třiska, *Sol. Energy Mat.*, **8** (1983) 411
- [Vaněček et al. 91] M.Vaněček, B.P.Nelson, A.H.Mahan,& R.S.Crandall, *J. Non-Cryst. Sol.*, **137&138** (1991) 191
- [Vepřek et al. 89] S.Vepřek, M.Heintze, R.Bayer & M.Jurčík-Rajman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **149** (1989) 3
- [Vepřek & Heintze 90] S.Vepřek & M.Heintze, *Plasma Chem., Plasma Proc.*, **10** (1990) 3
- [Vepřek & Vepřek-Heijman 91] S.Vepřek & M.G.J.Vepřek-Heijman, *Plasma Chem., Plasma Proc.*, **11** (1991) 323

- [Wickboldt et al. 91] P.Wickboldt, S.J.Jones, F.C.Marques, D. Pang, W.A.Turner, A.E.Wetsel, W.Paul & J.H.Chen, *Phil. Mag. B*, **64** (1991) 655
- [Wild & Koidl 89] C.Wild & P.Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 505
- [Will 96] D.Will, *persönliche Mitteilung*, (1996)
- [Will 96a] S.Will, *unveröffentlichte Ergebnisse*, (1996)
- [Will et al. 97] S. Will, H.Mell, M. Poschenrieder & W.Fuhs, vorgestellt auf der ICAMS 17 (1997); Conference Proceedings werden veröffentlicht in *J. Non-Cryst. Sol.*
- [Willardson & Beer 84] R.K.Willardson & A.C.Beer (hrsg) 'Semiconductors and Semimetals', Vol. 21, Academic Press, New York (1984)
- [Winer 90] K.Winer, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 7952
- [Yamasaki et al. 96] S.Yamasaki, T.Umeda, J.Isoya, A.Matsuda & K.Tanaka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **420** (1996) 587
- [Yamasaki et al. 97] S.Yamasaki, T.Umeda, J.Isoya, J.H.Zhou & K.Tanaka, vorgestellt auf der ICAMS 17 (1997); Conference Proceedings werden veröffentlicht in *J. Non-Cryst. Sol.*
- [Yang et al. 89] L.Yang, A.Catalano, R.R.Arya & I.Balberg, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **149** (1989) 563
- [Yang et al. 97] J.Yang, A.Banerjee & S.Guha, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 2975
- [Yonezawa & Sakamoto 92] F.Yonezawa & S.Sakamoto, *Optoelectronics*, **7** (1992) 117
- [Zanzucchi 84] P.J.Zanzucchi in [Willardson & Beer 84] Part B
- [Zedlitz 95] R.Zedlitz, *persönliche Mitteilung*, (1995)

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, und mich gleichzeitig bei all denen entschuldigen, die ich hier vergessen habe :

Mein besonderer Dank gilt Prof. Walther Fuhs für die Aufgabenstellung und die Betreuung der Arbeit. Ohne seinen Überblick über das amorphe Gebiet und seine Fähigkeit mich immer wieder über Frustrationsgrenzen hinwegzuheben wäre diese Arbeit - wenn überhaupt - ganz anders verlaufen.

Prof. Gerhard Weiser danke ich für die freundliche Übernahme des Coreferats und sein fortgesetztes Interesse an amorpher (!) Festkörperphysik.

Mächtig großer Dank gebührt Dr. Helmut Mell, der mir zunächst bloß half, alles was ich über die Deposition von a-C:H von ihm gelernt hatte auf die Deposition von a-Si:H zu übertragen. Später war er immer da, wenn irgendwelche Probleme (gleich ob experimentelle oder verständnislose) ihren Weg aus dem Unterbewußtsein in die physikalische Wirklichkeit fanden. Noch später gelang es ihm durch konstruktive Kritik und überzeugende Argumente sowohl die Sprache als auch die Struktur der vorliegenden Arbeit zu optimieren - oft gegen meinen sturen Kopf. Daß hier in keiner Weise polemisiert wird liegt nicht zuletzt an ihm - auch wenn's mir schwer fiel.

Auch Margret Poschenrieder vom HMI hat durch die Übernahme der FTIR-Messungen ihr Scherflein zu dieser Arbeit beigetragen. Auch wenn ich anfangs etwas bräsig war, weil ihre Messungen meine Modellwelt heftig erschütterten: vielen Dank nach Berlin.

Michael Haag von der Uni Kaiserslautern und Dr. Ralf Zedlitz (inzwischen Siemens Dresden) danke ich für die Messungen der ambipolaren Diffusionslänge an verschiedenen Schichten.

Prof. Peter Thomas (dessen grundlegendes Werk zum Transport in amorphen Halbleitern hier leider nicht zitiert wurde), Dr. Meinolf Schubert und Dr. Ruben Stachowitz danke ich dafür, daß sie mir etwas (!) Angst vor theoretischer Physik genommen haben.

Christian Lerner hat sich besonders als erster Prüfstein meiner fixen Ideen und meiner Zeichensetzung bewährt, auch wenn ich nicht alles was ich ihm verkaufen konnte durch höhere Instanzen bekam. Dafür war er immer zum Kaffeetrinken gut - und ein dankbares Opfer.

Dagmar Will (nicht mit mir verwandt) verdient ein Extra-Dankeschön für die ESR Messungen an kathodischem a-Si:H, die leider nur ganz, ganz nebenbei erwähnt wurden.

Allen Mitgliedern der AG Halbleiterphysik (amorph) danke ich für ihr Verständnis für meine Launen (unter denen besonders Dagmar und Christian zu leiden hatten), ihre seelische und

moralische Unterstützung, wenn sich mal wieder Mg-Kontakte unter Aceton auflösten, und die Diskussionsbereitschaft, wenn eine meiner Modellvorstellungen den Weg alles irdischen nahm.

Den Mitgliedern der AG Halbleiterphysik (allgemein) danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre, noch mehr Diskussionsbereitschaft, und die Erkenntnis, daß Physik auch dann interessant sein kann, wenn sie an kristallinen Systemen und bei tiefen Temperaturen gemacht wird. Und die Erfahrung, daß Leute, die so etwas tun, nicht zwangsläufig Langweiler sein müssen.

Dank auch an den Achterbahn Verlag in Kiel (besonders an Hans Kettwig) für die Erlaubnis den Haiopei-Strip in meiner Arbeit abzdrukken.

Der Jiu-Jitsu Hochschulsport-Gruppe der Uni Marburg und den Leuten vom Budokan Frankenberg schulde ich großen, großen Dank dafür, daß sie mich nach dem Diplom immer noch haben wollten (Physiker ? Bäh !), und mir während der Promotion regelmäßig Gelegenheit gaben, meinen Haß auf Dangling Bonds und so'n Zeux an armen, unschuldigen Menschen abzuarbeiten - auch wenn's hin und wieder etwas hart wurde.

All denen, die wenig Kontakt zur Physik pflegten, dafür aber hin und wieder zu mir, möchte ich dafür danken, daß sie mich öfters daran erinnert haben, daß inhomogene Schichten in der Physik zwar äußerst lästig sein mögen, aber im richtigen Leben teilweise extrem erwünscht sind (bei Pizza zum Beispiel).

Ganz besonders **nicht danken** möchte ich an dieser Stelle den führenden Software-Häusern des Universums. Es gelang mir zwar (nach vielen vergeblichen Versuchen) die Plots aus dem wissenschaftlichen Plot-Programm meiner Wahl über das Grafikprogramm meiner Wahl in das Textverarbeitungsprogramm meiner Wahl einzubinden - zum Preis von satt über 10 MByte Speicherplatz für diese Arbeit (Textversion). Zum Vergleich: Wing Commander I benötigt knappe 7 MByte Speicherplatz - und ist noch animiert.

Last but not least mochte ich hier noch den Leuten danken, die gerne unterschlagen werden, weil sie ihre Arbeiten eher im Verborgenen erledigen, die aber für den reibungslosen Ablauf von Forschungsvorhaben unverzichtbar sind: Helga Wege und Carmen Schmitt für den großartigen Job im Sekretariat, Manfred Preis dafür, daß (unter anderem) immer Kühlwasser da war, und der Feinmechanischen Werkstatt unter Helmut Fries für die schnelle und unbürokratische Hilfe wenn der Antriebswelle für den PDS-Monochromator mal wieder ihren Vornamen vergessen hatte (nämlich Antrieb), oder eben die Kleinteile gebraucht wurden, die man immer irgendwann mal braucht, aber eigentlich nirgendwo mehr kaufen kann.